
Analyse, Verständnis und Nutzung der Struktur-Eigenschafts- Beziehungen von thermoplastischen Polyurethanen



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr. -Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Matthias Hans Adler

aus Heppenheim

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Referent: | Prof. Dr. M. Rehahn |
| Korreferent: | Prof. Dr. M. Busch |
| Tag der Einreichung: | 04. Mai 2011 |
| Tag der mündlichen Prüfung | 20. Juni 2011 |

Darmstadt 2011

D 17



Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit von März 2000 bis Juni 2011 durchgeführt.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Heppenheim, den 04. Mai 2011

Matthias Adler

04. Mai 2011

Rebenstraße 17

64646 Heppenheim

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Heppenheim, den 04. Mai 2011

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn PD. Dr. Götz P. Hellmann für die Betreuung meiner Arbeit und vor allem für die Geduld, die sie mir entgegen gebracht haben.

Ein herzlicher Dank geht an die Freudenberg Forschungsdienste KG, die mir die Möglichkeit gegeben haben, diese Arbeit durchzuführen. Insbesondere seien hier Frau Dr. Silke Wagener und die Herren Dr. Thomas Barth, Dr. Wolffried Wenneis, Dr. Gerd Eßwein und Dr. Thomas Schauber genannt.

Herrn Horst Mühlfeld danke ich für Einführung in die „Welt der Polyurethanchemie“ und die sehr guten Diskussionen.

Die große Anzahl an Messergebnissen war nur durch die Mithilfe vieler Kollegen vom Deutschen Kunststoff Institut und von der Freudenberg Forschungsdienste KG möglich. Hierfür danke ich stellvertretend Herrn Holger Mayer für die Herstellung der Spritzgussplatten, Frau Sabrina Lemke für die Polarisationsmikroskopaufnahmen und Herrn Christoph Brinkmann für die GPC-Messungen.

Ich danke auch allen Freunden und Kollegen, die in den letzten Jahren nie aufgehört haben, mich zum Fertigstellen dieser Arbeit zu motivieren.

Ein Besonderer Dank gilt meiner Familie. Meinen Eltern danke ich, dass Sie mir das Studium und diese Arbeit ermöglichten. Meiner Frau Janina danke ich für die Geduld, die sie in den letzten Jahren mit mir hatte und für ihre Unterstützung beim Korrekturlesen.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Danksagung | |
| 1 Einleitung | 1 |
| 1.1 Verwendung von thermoplastischen Polyurethanen | 5 |
| 1.2 Aufbau und Funktionsweise einer Hydraulikdichtung | 5 |
| 1.3 Anforderungen an den Dichtungswerkstoff | 7 |
| 1.4 Reaktionen bei der Synthese von Polyurethan-Multiblockpolymeren | 11 |
| 1.4.1 Addition nukleophiler Verbindungen an Isocyanaten | 11 |
| 1.5 Bildung von thermoplastischen Polyurethanen | 14 |
| 1.6 Phasenseparation und Eigenschaften von segmentierten Polyurethanen | 15 |
| 1.6.1 Mischbarkeit von Polymeren | 15 |
| 1.6.2 Mikrophasenseparierte Blockcopolymere | 17 |
| 1.6.3 Phasenseparation bei segmentierten Polyurethanen | 20 |
| 1.7 Kristallisation des Hartsegments | 20 |
| 2 Aufgabenstellung | 22 |
| 3 Strategie | 23 |
| 4 Messmethoden | 25 |
| 4.1 Röntgenweitwinkelstreuung WAXS | 25 |
| 4.2 Differential Scanning Calorimetry | 26 |
| 4.3 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse | 27 |
| 4.4 Zugversuch | 28 |
| 4.5 Druckverformungsrest | 29 |
| 4.6 Rückprallelastizität | 30 |
| 4.7 Gelpermeationschromatographie (GPC) | 31 |
| 5 Synthese und Charakterisierung von Polycaprolacton/ TODI/ 1,4-Butandiol- Multiblockcopolymeren | 32 |
| 5.1 Rohstoffe | 32 |
| 5.2 Synthese | 33 |
| 5.2.1 Rezeptur | 33 |
| 5.2.2 Synthese im Zweistufen-Verfahren | 34 |
| 5.3 Charakterisierung | 37 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 5.3.1 | Mikroskopische und nanoskopische Struktur..... | 38 |
| 5.3.2 | Morphologie und thermisches Verhalten | 44 |
| 5.4 | Herstellung von spritzgegossenen Prüfkörpern | 46 |
| 5.5 | Charakterisierung der spritzgegossenen Prüfkörper..... | 48 |
| 5.6 | Fazit zur Struktur-Eigenschafts-Untersuchung der TODI-TPUs..... | 69 |
| 6 | Synthese eines alternativen TPUs..... | 70 |
| 6.1 | Auswahl der alternativen Hartsegmentkomponente | 70 |
| 6.2 | Synthese..... | 72 |
| 6.2.1 | Rezeptur | 72 |
| 6.2.2 | Synthese im Zweistufen-Verfahren | 72 |
| 6.2.3 | Herstellung von Spritzgussplatten..... | 74 |
| 6.2.4 | Bildung von Sphärolithstrukturen | 74 |
| 7 | Vergleich von TODI/1,4-Butandiol-TPUs mit MDI/HQEE-TPUs | 76 |
| 7.1 | Kristalline Struktur | 76 |
| 7.2 | Phasenseparation und kristalline Überstruktur | 80 |
| 7.2.1 | Phasenseparation und thermisches Verhalten..... | 81 |
| 7.2.2 | Ausbildung der Sphärolithstruktur | 86 |
| 7.2.3 | Diskussion der Auswirkung der Variation von Polyurethanblöcken auf die Morphologie der Multiblockcopolymeren..... | 87 |
| 7.3 | Einfluss der Rezeptur auf die Morphologie und die Eigenschaften | 89 |
| 7.3.1 | Einfluss der Stoffmengenverhältnisse auf das Molekulargewicht..... | 90 |
| 7.3.2 | Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf die Phasenseparation und die kristalline Überstruktur..... | 91 |
| 7.3.3 | Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf das thermische Verhalten | 94 |
| 7.3.4 | Einfluss des Stoffmengenverhältnisses und der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften | 97 |
| 7.4 | Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Sphärolithbildung | 106 |
| 7.5 | Einfluss der thermischen Nachbehandlung..... | 109 |
| 7.5.1 | Einfluss der Temperbedingungen auf die Sphärolithstruktur..... | 109 |
| 7.5.2 | Einfluss der Temperbedingungen auf das Molekulargewicht..... | 111 |
| 7.5.3 | Einfluss der Temperbedingungen auf das mechanische Verhalten..... | 112 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 7.6 | Einfluss der Synthesestrategie auf die Morphologie, das Molekulargewicht und die mechanischen Eigenschaften von MDI-TPUs | 115 |
| 7.6.1 | Einfluss des Herstellungsverfahrens der TPU auf die Sphärolithkonzentration | 117 |
| 7.6.2 | Die Ausbildung der Morphologie von TPU bei verschiedenen Herstellungsmethoden | 119 |
| 7.6.3 | Einfluss der Synthesestrategie auf das mittlere Molekulargewicht | 121 |
| 7.6.4 | Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das thermische Verhalten von TPU | 121 |
| 7.6.5 | Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten | 124 |
| 7.7 | Fazit aus den bisherigen Untersuchungen | 126 |
| 7.8 | Gezielte Sphärolithbildung durch Nukleierung | 127 |
| 7.8.1 | Untersuchung der Wirksamkeit potentieller Nukleierungsmittel bei MDI-TPUs | 128 |
| 7.8.2 | Durchführung der Nukleierung unter Produktionsbedingungen | 134 |
| 7.9 | Gegenüberstellung der TODI-TPUs mit den neu entwickelten MDI-TPUs | 135 |
| 8 | Zusammenfassung | 140 |
| 9 | Experimenteller Teil | 143 |
| 9.1 | Synthesevorschriften | 143 |
| 9.1.1 | Basisrezepturen | 143 |
| 9.1.2 | Entwässern des Polyols | 144 |
| 9.1.3 | TPU-Herstellung im Einstufen-Verfahren | 144 |
| 9.1.4 | Zweistufen-Verfahren | 144 |
| 9.1.5 | Variationen | 145 |
| 9.2 | Probenpräparation | 145 |
| 9.2.1 | Granulatherstellung | 145 |
| 9.2.2 | Herstellung der Prüfkörper | 145 |
| 9.2.3 | Herstellung der Dünnschnitte für die Polarisationsmikroskopie | 146 |
| 9.3 | Gelpermeationschromatographie | 146 |
| 9.4 | Differentialkalorimetrie | 146 |
| 9.5 | Rasterelektronenmikroskopie | 147 |
| 9.6 | Transmissionselektronenmikroskopie | 147 |
| 9.7 | Polarisationsmikroskopie | 147 |
| 9.8 | WAXS | 147 |
| 9.9 | Zug-Dehnungs-Messung | 147 |
| 9.10 | Druckverformungsrest | 147 |

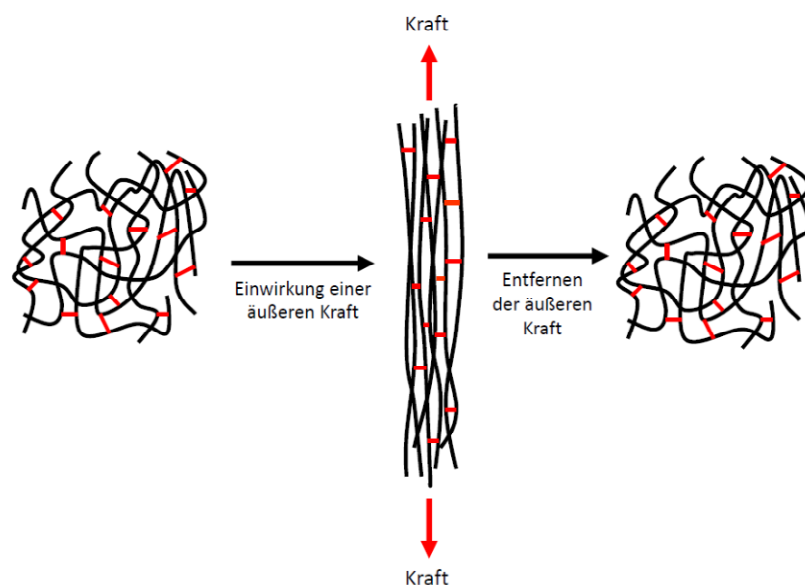
| | | |
|------|---------------------------|-------|
| 9.11 | Rückprallelastizität..... | 148 |
| 9.12 | DMTA..... | 148 |
| 10 | Literaturverzeichnis..... | CXLIX |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------|--|
| ΔG_m | Änderung der freien Enthalpie beim Mischen |
| ΔH_m | Änderung der Enthalpie beim Mischen |
| ΔQ | Wärmeänderung |
| ΔS_m | Änderung der Mischungsentropie |
| ΔT | Temperaturdifferenz |
| a_i | Kuhnlänge |
| d | Gitterabstand |
| DMTA | Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| DVR | Druckverformungsrest |
| F | Kraft |
| h | Höhe |
| HQEE | Hydrochinon-Dioxyethylether |
| MDI | Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat |
| N_x | Polymerisationsgrad der Komponente X |
| PS | Polystyrol |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| R | Allgemeine Gaskonstante |
| T_g | Glasübergangstemperatur |
| T | Absolute Temperatur |
| $\tan \delta$ | Verlustfaktor |
| TODI | 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat |
| TPE | Thermoplastisches Elastomer |
| TPU | Thermoplastisches Polyurethan |
| WAXS | Röntgenweitwinkelstreuung |
| δ | Verlustwinkel |
| Φ_x | Volumenbruch der Komponente X |
| X_{12} | <i>Flory-Huggins</i> -Parameter |
| λ | Wellenlänge |
| θ | Streuwinkels |

1 Einleitung

In vielen Bereichen der Industrie wie des privaten Alltags werden Werkstoffe benötigt, die bei ihrer Gebrauchstemperatur elastisches Verhalten zeigen. Beispiele hierfür sind Reifen, Dichtungen, Schläuche, Schuhsohlen, Schnuller usw. Elastisches Verhalten äußert sich darin, dass die Materialien der Kraft, die für ihre mechanische Deformation aufgebracht wird, eine dauerhafte Rückstellkraft entgegensetzen. Dies führt dazu, dass die deformierten Teile nach ihrer Entlastung selbstständig und nahezu vollständig ihre Ursprungsform zurückbilden. Dieses elastische Verhalten beruht bei auf Makromolekülen basierenden Werkstoffen vorwiegend auf der sogenannten Entropieelastizität. Diese soll im Folgenden kurz beschrieben und ihre Konsequenzen in Schema 1.1 skizziert werden¹.



Schema 1.1: Entropieelastisches Verhalten von Elastomeren: Durch eine von außen anliegende Kraft wird das über Vernetzungsstellen verknüpfte, zunächst ungeordnete Makromolekülensemble aus seiner Gleichgewichtslage gebracht und in einen Zustand erhöhter Ordnung (verringerte Entropie) gebracht. Nach dem Entfernen der äußeren Kraft wird der entropiebegünstigte ungeordnetere Zustand wieder angestrebt und eingestellt.

Basis des entropieelastischen Verhaltens ist es, dass Makromoleküle, die aus vielen Wiederholungseinheiten aufgebaut und meist fadenförmige Riesenmoleküle sind, im nicht-kristallinen Gleichgewichtszustand eine in ihren mittleren Dimensionen recht klar definierte knäuelartige Gestalt einnehmen. Dieser Zustand wird „Zustand der ungestörten Dimension“ genannt. Er ist im wesentlichen definiert durch die von der chemischen Konstitution der Ketten und der Temperatur vorgegebenen Besetzungsverhältnisse der konformativen Zustände der Haupt-

kettenbindungen und der von der Entropie geforderten zufälligen Verteilung dieser konformeren Zustände über die gesamte Kette hinweg. Die mechanische Deformation eines aus diesen Makromolekülen aufgebauten Polymer-Materials, in dem die einzelnen Makromoleküle zunächst in ihren ungestörten Dimensionen in einem intensiv miteinander verschlachten Zustand vorliegen, führt zunächst zu einer Streckung der Moleküle (vgl. Schema 1.1). Diese Streckung führt zur Störung der zufälligen Verteilung der konformeren Zustände und damit zu einer Verringerung der Entropie. Diesen Verlust an Entropie kann das Kettenmolekül-Ensemble nun auf zweierlei Arten zu „heilen“ versuchen: Im Falle weder chemisch noch physikalisch miteinander verbundener Einzelketten kann das Material nach erfolgter Deformation dadurch „entspannen“, dass die Einzelketten voneinander abgleiten und über diese Fließbewegungen in der deformierten Gesamtgestalt allmählich wieder ihre ungestörten Dimensionen einnehmen. Hier spricht man von Spannungsrelaxation durch Fließen eines Kautschuks. Sind die einzelnen Ketten eines solchen Materials jedoch chemisch (wir sprechen von einem Gummi) oder physikalisch („thermoplastisches Elastomer“) miteinander verbunden, ist das Gesamtmaterial also „vernetzt“, sind solche Abgleitprozesse nicht möglich. Das Gesamtmaterial erhält infolge dessen die elastische Rückstellkraft solange aufrecht, wie die deformierende Kraft selbst wirkt, und führt den Körper nach Ende der äußeren Krafteinwirkung dann wieder in den Ursprungszustand zurück. Voraussetzung für gummielastisches Verhalten ist somit die Vernetzung der Polymerketten. Darüber hinaus muss die Anwendungstemperatur des Materials oberhalb des Glasübergangsbereichs (T_g) liegen, um überhaupt eine nennenswerte und zerstörungsfreie Kettendeformation zu ermöglichen. Anderenfalls könnten die Ketten der deformierenden Kraft nicht durch Deformation nachgeben und es würde zum Bruch des Werkstückes kommen, sobald die angelegte Kraft einen Grenzwert überschreitet. Zur Verdeutlichung der beiden bereits angesprochenen Möglichkeiten, Polymerketten auch oberhalb ihres Glasübergangsbereichs am Abgleiten zu hindern, sei auf Abb. 1.1 verwiesen, das die physikalische Vernetzung der chemischen gegenüberstellt:

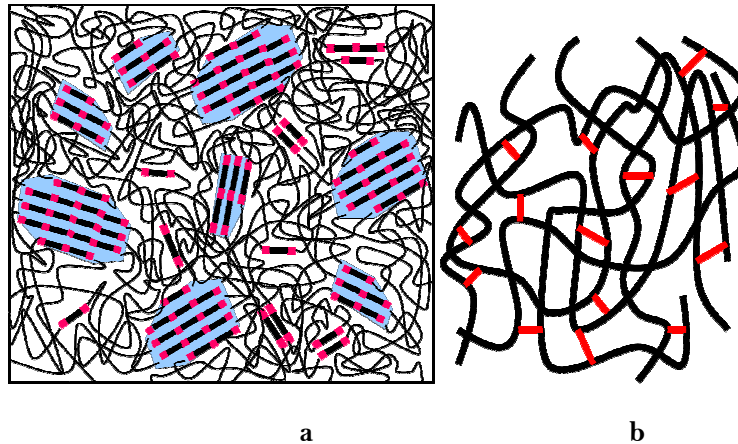


Abb. 1.1: Elastische Netzwerkstrukturen: (a) TPE mit physikalisch vernetzend wirkenden (z.B. kristallinen oder glasartig erstarrten) Thermoplastdomänen (blau unterlegte Bereiche), (b) Gummi mit chemischen Vernetzungsstellen (rote Verbindungen)

Die Vernetzung der Polymerketten kann nach zwei Grundprinzipien erreicht werden²:

1. Über kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten (vgl. Abb. 1.1b):

Polymere Materialien mit einer Glastemperatur unterhalb der Einsatztemperatur, deren Makromoleküle chemisch über kovalente Bindungen miteinander vernetzt sind, werden als „normale“ Elastomere oder auch „Gummis“ bezeichnet (vgl. Abb. 1.1b). Die Vernetzung kann direkt über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen erfolgen oder durch eingebaute Brückenatome oder Molekülfragmente, wie z. B. Schwefel, Bisphenole oder Diamine. Der Vorteil von solchen „Gummis“ besteht vor allem darin, dass sie ein minimales viskoses Fließen zeigen, also selbst nach größerer Belastung und Deformation über lange Zeit ihre Ursprungsform sehr perfekt zurückbilden. Ein Nachteil des Gummis besteht andererseits darin, dass das molekulare Kettennetzwerk eine nachträgliche thermoplastische Verarbeitung fast immer ausschließt. Klassische Gummiartikel müssen daher vor der Vernetzung in Form gebracht werden. Sobald sie vernetzt sind, können sie auch bei hohen Temperaturen nicht mehr plastisch dauerhaft verformt werden. Dies macht auch jegliches stoffliche Recycling unmöglich.

2. Über physikalische Vernetzungsstellen (vgl. Abb. 1.1a):

Physikalische Vernetzungsstellen eines sogenannten „thermoplastischen Elastomers (TPE)“ können z.B. Kristallite sein, in denen einige Kettensegmente verschiedener Polymermoleküle gemeinsam eingebaut sind, oder aber glasartige Domänen, in denen wiederum Kettensegmente von mehreren Polymerketten vereint sind. In kristallinen wie in glasartigen

Bereichen ist die Kettenbeweglichkeit stark eingeschränkt. Daher können die Ketten in diesen Bereichen bei anliegender Kraft nicht mehr durch Fließprozesse relaxieren. Dies führt dazu, dass diese harten Domänen wie Vernetzungsstellen wirken. Eine optimale Vernetzungswirkung in diesen TPE erfolgt, wenn die einzelnen Makromoleküle jeweils in mindestens zwei, besser aber in mehrere kristalline oder glasartige Strukturen eingebunden sind. Diese netzbildenden Domänen können durch Erhöhung der Temperatur auf Werte oberhalb der Schmelz- oder Glasatemperatur der Hartsegmente aufgebrochen werden und sich durch Abkühlung neu bilden. Dies ermöglicht die thermoplastische Formgebung.

Thermoplastische Elastomere verhalten sich gemäß obiger Darstellung also bei hohen Temperaturen wie reguläre Polymerschmelzen und sind deshalb durch Extrusion und Spritzguss verarbeitbar^{3,4}. Grundvoraussetzung für das elastomere Verhalten von thermoplastischen Elastomeren ist weiterhin die Ausbildung mindestens einer Zweiphasenstruktur, bei der die eine Phase die physikalische Vernetzung der Makromoleküle bewirkt (sog. Hartsegmente) und die andere Phase, aufgrund ihres niedrigen Glasübergangstemperaturbereichs, die Verformbarkeit des Werkstoffes zulässt. Diese Phase wird als Weichphase bezeichnet. Die für die physikalische Vernetzung verantwortliche Hartphase kann, wie beschrieben, glasartige oder kristalline Domänen ausbilden. Eine Realisierungsmöglichkeit für solche Zweiphasenstrukturen besteht in der Synthese von Blockcopolymeren, bei denen die unterschiedlichen Blöcke unverträglich sind. Es erfolgt eine Phasenseparation. Für ein TPE muss eine Sorte an Blöcken der Makromoleküle die kontinuierliche verformbare Weichphase bilden, die andere Sorte an Blöcken die für die physikalische Vernetzung verantwortliche disperse Hartphase. Für thermoplastische Elastomere müssen grundsätzlich mindestens Dreiblock-, vorteilhafter aber Multiblockcopolymere verwendet werden⁵.

Diese Arbeit befasst sich mit der Variante der Multiblockcopolymeren, die mittels der Polyurethanchemie hergestellt werden können. Da es sich bei geeigneter Wahl der Hart- und Weichblöcke um thermoplastische Elastomere handelt, werden diese Multiblockcopolymeren thermoplastische Polyurethane (TPU) genannt.

1.1 Verwendung von thermoplastischen Polyurethanen

In Tab. 1.1 wird ein Überblick über typische TPU-Produkte gegeben ⁶⁻⁸. Die Bauteile werden vorzugsweise durch Spritzguss oder Extrusion hergestellt, also über klassische Verarbeitungsverfahren von Thermoplasten.

Tab. 1.1: Typische Produkte aus TPUs

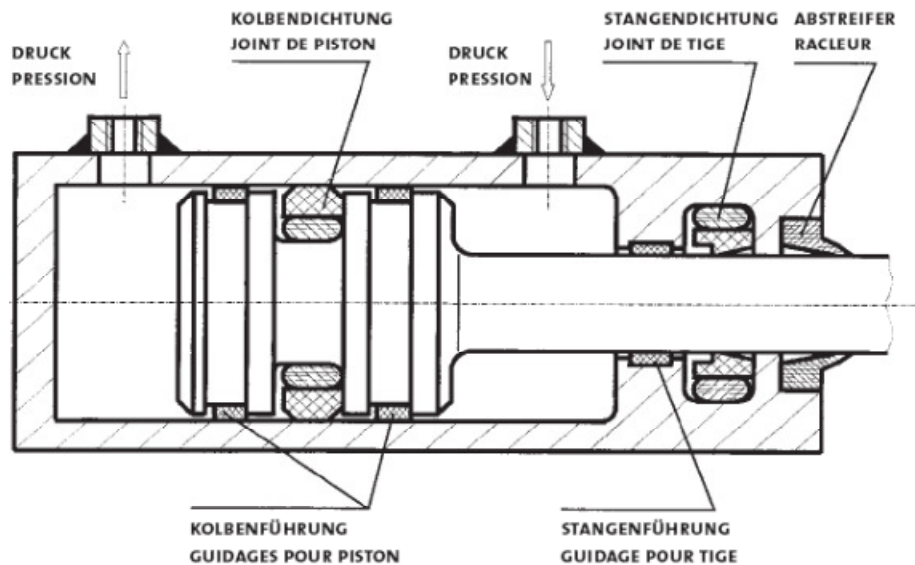
| | | |
|-----------------|----------------------|------------------|
| Schuhsohlen | Dichtungen | Schläuche |
| Zahnriemen | Abstreifer | Rollen |
| Förderbänder | Faltenbälge | Schmelzkleber |
| Kupplungssterne | Schleifteller | Armaturentafeln |
| Buchsen | Stoßdämpfermembranen | Reißfeste Folien |

Im Rahmen dieser Arbeit sollten TPUs synthetisiert und charakterisiert werden, wie sie üblicherweise als Werkstoffe für die Herstellung von z. B. Hydraulikdichtungen vorgesehen sind. Für die sichere Funktion einer Hydraulikdichtung sind unterschiedliche Materialeigenschaften erforderlich, die sich aus der Funktionsweise dieses Dichtungstyps ableiten lassen. Insbesondere diese für die ordnungsgemäße Funktion der Dichtungen essentiellen Materialeigenschaften mussten bei der Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Materialien vorrangig bestimmt und diskutiert werden. Daher soll im Folgenden zunächst die Funktionsweise solcher Dichtungen erläutert und dann die daraus resultierenden Anforderungen an den Werkstoff abgeleitet werden.

1.2 Aufbau und Funktionsweise einer Hydraulikdichtung

Hydraulik ist in der Technik eine Getriebeart, d.h. sie dient zur Leistungs-, Energie- oder Kraft-/Momentübertragung von der Antriebsmaschine (Pumpe) zur Arbeitsmaschine (Kolben bzw. Hydraulikmotor), wobei die Leistungsparameter auf die Forderungen der Arbeitsmaschine angepasst werden⁹⁻¹¹. In der Hydraulik erfolgt die Leistungsübertragung durch das Fluid (Hydraulikflüssigkeit), in der Regel spezielles Mineralöl, in zunehmendem Maße aber auch durch umweltverträgliche Flüssigkeiten wie Wasser oder spezielle Ester oder Glycole. Die übertragene Leistung ergibt sich aus den Faktoren Druck und Fluidstrom. Die hydrostatischen Antriebe wandeln primärseitig die mechanische Leistung der Antriebsmaschine (E-Motor, Diesel) durch eine Pumpe in

hydraulische Leistung um. Diese Leistung wird in Verbrauchern wieder in mechanische Leistung umgeformt: in Hydraulikzylindern in eine lineare Bewegung oder in Hydromotoren in eine Drehbewegung. Durch das Einleiten von unter Druck stehender Flüssigkeit in Zylinder werden die darin befindlichen Kolben und Kolbenstangen in eine lineare Bewegung versetzt (siehe Schema 1.2). Sie wird für Arbeitsvorgänge und zum Antrieb von Maschinen ausgenutzt.



Schema 1.2: Prinzipieller Aufbau eines Hydrauliksystems, bestehend aus einem Zylinder und einer Pleuelstange sowie den notwendigen Führungs- und Dichtungselementen⁹

Die Hydraulik hat weite Verbreitung in vielen Industriezweigen. Hydraulikantriebe werden häufig bei mobilen Arbeitsmaschinen wie Baumaschinen oder Landmaschinen verwendet (Beispiele in Abb. 1.2). Hier erfolgt das Heben und Senken von Lasten (Gabelstapler, Bagger, Aufzüge, Fahrzeugkrane etc.) vor allem durch linear bewegliche Hydraulikzylinder.



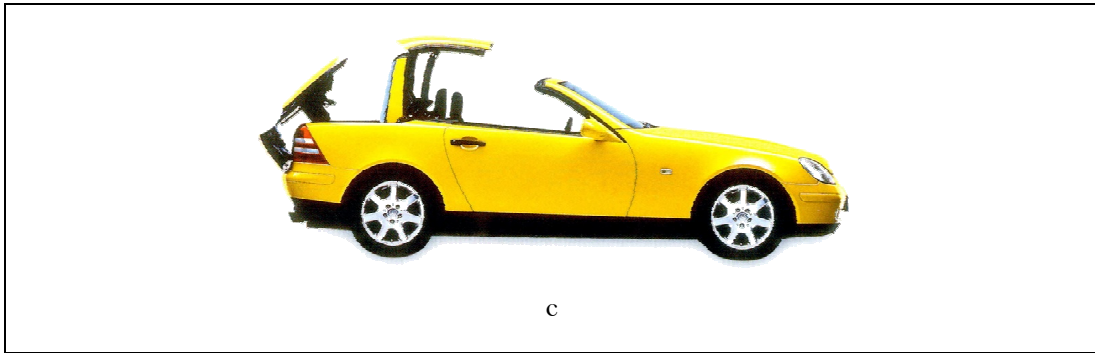
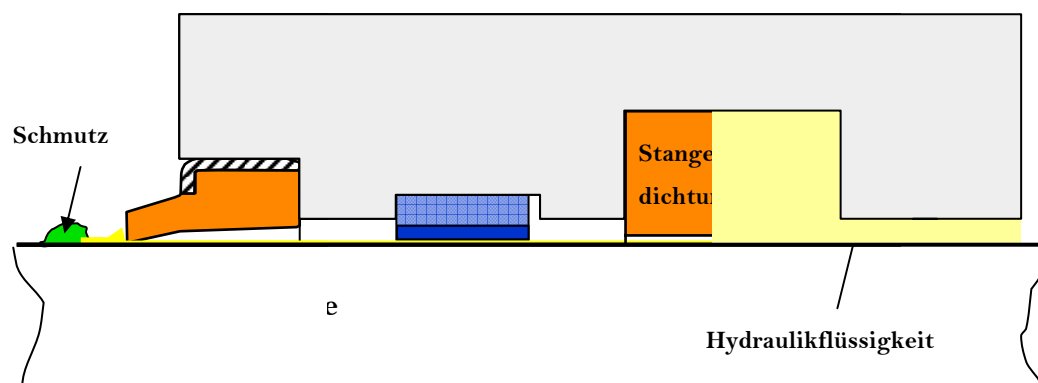


Abb. 1.2: Verschiedene Einsatzbeispiele für Hydrauliksysteme⁹: a Bagger, b Gabelstapler, c Einklappsysteme für Cabriolet

Um Energieverluste und Umweltschäden durch Leckage zu vermeiden, muss das Hydrauliksystem dicht sein. Hierzu werden Spalten- oder Stangendichtungen in Form von sogenannten Nutringen eingesetzt. Diese sperren die Hydraulikflüssigkeit beim Ein- und Ausfahren der Stange gegen die Umwelt ab (siehe hierzu Schema 1.3).



Schema 1.3: Prinzipieller Aufbau, dargestellt im Querschnitt, eines Stangendichtungssystems in der Hydrauliktechnik bestehend aus Gehäuse, Stange, Führung, Abstreifer und Stangendichtung in Form eines Nutrings ¹¹

Der Abstreifer am Gehäuse verhindert, dass Schmutz, der sich auf der Kolbenstange befindet, an die Stangendichtung gelangen und dort zur Beschädigung und somit zur Leckage führen kann.

1.3 Anforderungen an den Dichtungswerkstoff

Heutzutage werden viele unterschiedliche Anforderungen an den Dichtungswerkstoff gestellt. Zum Einen muss er in einem weiten Temperaturbereich, von -40°C bis $+110^{\circ}\text{C}$, ausreichende

mechanische und dynamische Beständigkeit haben (es können z.B. im Schwermaschinenbau wie bei Großbaggern Druckspitzen bis zu 800 bar auftreten). Zum Anderen muss er gegenüber den stark additivierten Hydraulikflüssigkeiten und Einflüssen der Außenwelt wie Wasser, Ozon und Schmutz beständig sein. Außerdem muss natürlich der Materialpreis niedrig sein, und der Dichtungswerkstoff sollte kostengünstig im Spritzgießverfahren verarbeitbar sein¹¹.

Bei Hydraulikdichtungen können über die Lebensdauer hinweg die verschiedensten Schadensbilder auftreten, die alle letztendlich zu einer starken Leckage oder zu hoher Reibung führen. Beispiele hierfür sind in Abb. 1.3 dargestellt.

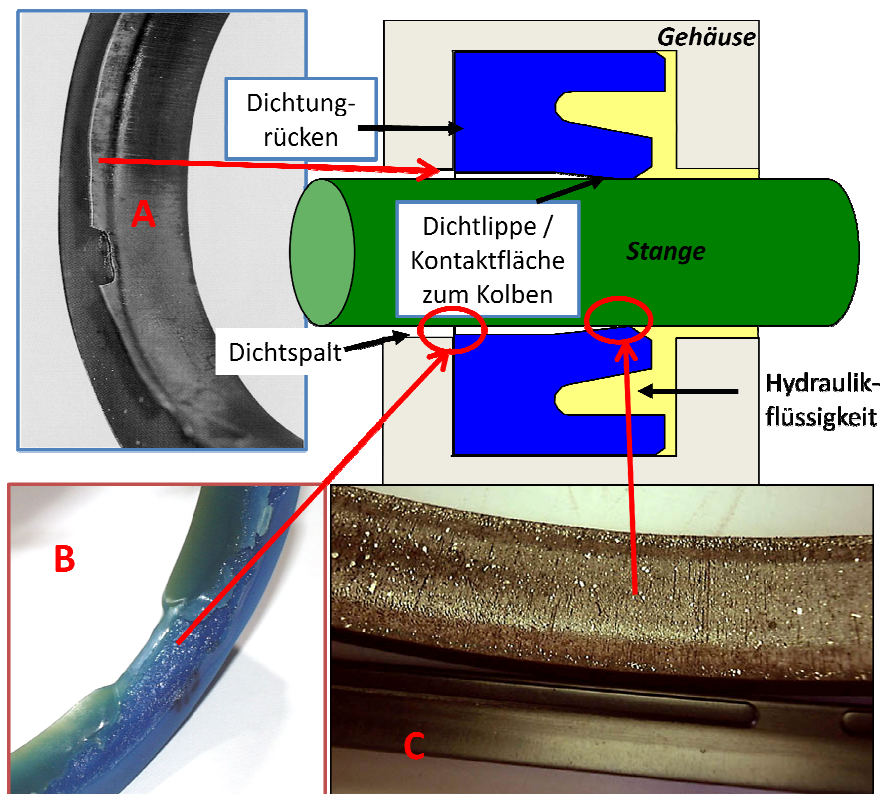


Abb. 1.3: Schadensbilder an Nutringen, wie sie im Einsatz als Stangendichtung in Hydrauliksystemen entstehen können: a) Spaltextrusion (mit Extrusionsfahnen); b) „Mäusefraß“; c) Verschleiß an der Kontaktfläche⁹⁻¹¹

Zwei Bereiche des Nutrings sind im Einsatz als Hydraulikdichtung besonders beansprucht: Die Kontaktfläche zur Kolbenstange und der Dichtungsrücken, der gegen den Dichtspalt drückt.

Am Nutringrücken können folgende Schäden auftreten:

- Spaltextrusion (siehe Abb. 1.3 a):

Durch den hohen Druck, der auf die Dichtung wirkt, kann sich Dichtungsmaterial in den Spalt zwischen Stange und Gehäuse drücken. Dies kann zur Ausbildung einer sogenannten Extrusionsfahne führen (Abb. 1.3a). Es entsteht eine höhere Reibung. Außerdem können sich

Teile der Extrusionsfahne zwischen Nutring und Stange schieben und so zu einer erhöhten Leckage führen.

Dieses Verhalten wird durch ein ausgeprägtes Fließen des Dichtungswerkstoffes unter Druckbelastung begünstigt. Als Kenngröße für das Fließverhalten unter Druck gilt der Druckverformungsrest, der das Setzverhalten beschreibt.

- „Mäusefraß“ (siehe Abb. 1.3 b):

„Mäusefraß“ entsteht dann, wenn sich das Dichtungsmaterial nicht in den Dichtspalt drückt und somit keine Extrusionsfahne bildet, sondern auf Grund seiner geringen Weiterreißfestigkeit oder seiner geringen Zugfestigkeit und Bruchdehnung zerrüttet und abgetragen wird.

An der Kontaktfläche können folgende Schäden auftreten:

- Verschleiß durch verschmutztes Öl (siehe Abb. 1.3 c):

Schmutzteilchen, die ins Öl gelangt sind, können sich zwischen Nutring und Stange setzen und dort Riefen bilden. Dies führt zur erhöhten Leckage. Materialien, die einen hohen Abrieb oder eine schlechte Weiterreißfestigkeit besitzen, sind für diesen Schadensfall besonders anfällig. Des Weiteren wirkt sich eine niedrige Zugfestigkeit negativ auf das Verschleißverhalten aus.

- Ablösen von Materialteilen an der Nutringoberfläche:

Wenn das Dichtungsmaterial nicht homogen ist oder Fehlstellen enthält, kann sich an Schwachstellen Material ablösen und sich zwischen den Nutring und die Stange schieben. Das Ablösen von Material an Fehlstellen wird aufgrund der Spannungsspitzen, die an diesen Fehlstellen im Material entstehen, durch eine schlechte Zugfestigkeit oder eine geringe Bruchdehnung begünstigt.

- Verbrennungen durch Dieseleffekt:

Dieser der Verbrennung im Dieselmotor entsprechende Vorgang tritt auf, wenn in der Nähe der Dichtung Luftbläschen im Öl vorhanden sind, die mit den in der Luft gelösten Öldämpfen ein explosives Gemisch bilden. Hierdurch werden besonders thermisch instabile Materialien geschädigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein optimales Dichtungsmaterial die folgenden Eigenschaften haben muss:

1. Ein geringes Setzverhalten, d.h. einen geringen Druckverformungsrest (DVR)
2. Eine hohe Zugfestigkeit
3. Eine hohe Weiterreißfestigkeit

-
4. Eine hohe thermische Stabilität
 5. Eine chemische Beständigkeit gegenüber der Hydraulikflüssigkeit.

1.4 Reaktionen bei der Synthese von Polyurethan-Multiblockpolymeren

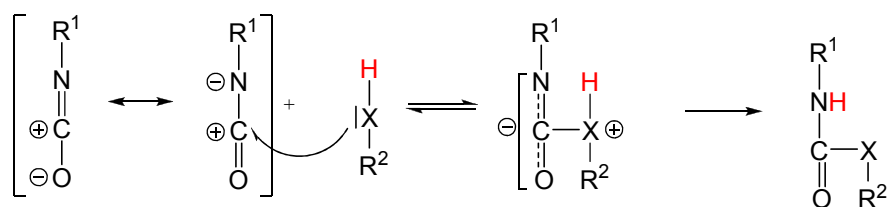
Thermoplastische Polyurethane, wie sie auch in den Hydraulikdichtungen eingesetzt werden, werden durch Copolymerisation von oligomeren Esterdiolen oder oligomeren Etherdiolen mit Diisocyanaten und monomeren Dialkoholen synthetisiert¹². Die Eigenschaften der thermoplastischen Polyurethane als technischer Funktionswerkstoff werden sehr stark durch den chemischen Aufbau der Makromoleküle bestimmt^{13,14}. Der molekulare Aufbau und die Zusammensetzung bestimmen maßgeblich die Phasenseparation, die Ausbildung von kristallinen Strukturen und Überstrukturen. Diese haben wiederum einen Einfluss auf das mechanische und dynamische Verhalten der hergestellten Bauteile¹⁵⁻¹⁷.

Im Detail ist der Zusammenhang aber bis heute noch nicht verstanden, was die Entwicklung maßgeschneiderter Materialien nach wie vor zu einer schwierigen und oft langwierigen Aufgabe macht. Etwas mehr Licht in diese Zusammenhänge zu bringen, hat sich die vorliegende Arbeit zum Ziel gemacht. Um das Herangehen zu verdeutlichen, werden deshalb die Grundlagen der Polyurethansynthese, der Phasenseparation und der Kristallisation in Polymersystemen erläutert.

Bei der Umsetzung von Isocyanaten mit Alkoholen können verschiedene Reaktionen parallel oder nacheinander ablaufen. Das Zusammenspiel dieser Reaktionen ist entscheidend für die molekulare Struktur der resultierenden Multiblockcopolymeren und bestimmt somit sowohl die Phasenmorphologie als auch das makroskopische Verhalten der synthetisierten Produkte. Im Folgenden sollen die möglichen Reaktionen, die bei der Synthese von Polyurethanen ablaufen können, dargestellt und diskutiert werden.

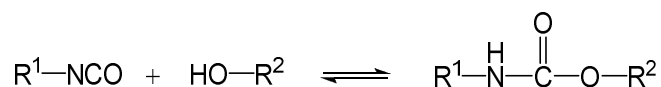
1.4.1 Addition nukleophiler Verbindungen an Isocyanaten

Die wichtigste Reaktion der Isocyanate ist die Addition nukleophiler Verbindungen an das elektrophile Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe unter Ausbildung von Carbamidsäurederivaten (Schema 1.4)¹⁸⁻²³.



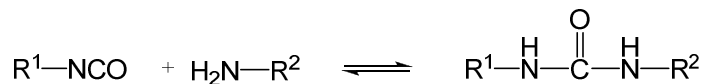
Schema 1.4: Bildung von Carbamidsäurederivaten durch nukleophile Addition (X ist ein Atom mit freiem Elektronenpaar, z.B. Stickstoff oder Sauerstoff)

Je nukleophiler das Atom X ist, desto leichter kann die Addition erfolgen. So sind primäre aliphatische Amine reaktiver als primäre Alkohole, und diese sind reaktiver als zum Beispiel Wasser. Weiterhin kann die nukleophile Reaktion durch Katalysatoren stark beschleunigt werden. Katalytisch wirken Lewis-Säuren (z.B. Organozinnverbindungen) und Lewis-Basen (z.B. tertiäre Amine)²⁴⁻²⁷. Im Folgenden wird auf die Reaktion von Isocyanaten mit verschiedenen Nukleophilen näher eingegangen. Für die Synthese von Urethanen werden Alkohole als Nukleophil verwendet. Diese addieren sich zu Carbamidsäureestern (Schema 1.5). „Urethan“ ist der Trivialname für die Carbamidsäureester und zugleich namensgebend für die Polyurethane²⁸.



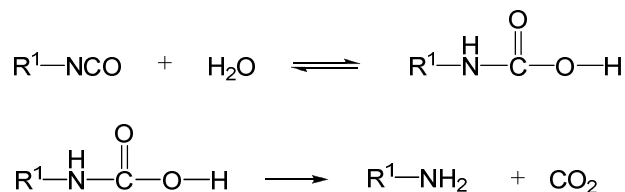
Schema 1.5: Bildung von Carbamidsäureestern aus Isocyanat und Alkohol

Primäre und sekundäre Amine sind gegenüber Isocyanaten wesentlich reaktiver als Alkohole, weil sie eine höhere Nukleophilie aufweisen²⁹⁻³¹. Als Reaktionsprodukt entsteht ein Harnstoffderivat (Schema 1.6).



Schema 1.6: Bildung eines Harnstoffderivates aus einer Isocyanatgruppe und einer primären Aminogruppe

Diese Reaktion kann bei der Polyurethansynthese als Nebenreaktion von Bedeutung sein, da Isocyanate, wie in Schema 1.7 dargestellt, mit Feuchtigkeit unter Abspaltung von Kohlendioxid Amine bilden, die dann ihrerseits in das Reaktionsgeschehen eintreten können.

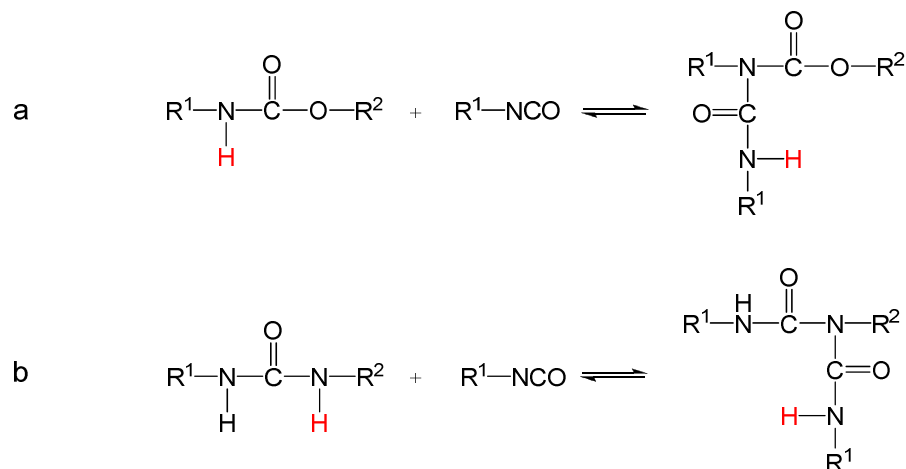


Schema 1.7: Bildung von Aminen und Kohlendioxid bei der Reaktion von Isocyanat mit Wasser

Die gebildeten Amine können mit noch vorhandenen Isocyanaten weiter zu Harnstoffderivaten reagieren. Bei der Synthese von Polyurethanen kann die Reaktion von Isocyanaten mit Wasser aus folgenden Gründen kritisch sein:

1. Die Harnstoffgruppen können aufgrund ihrer größeren Anzahl an polaren Stickstoff-Wasserstoff-Gruppen das Kristallisationsverhalten der Polyurethane beeinflussen.
2. Das abgespaltene Kohlendioxid kann zur Blasenbildung führen und somit im Extremfall die Bildung eines Polyurethanschaums bewirken.

Aus diesen Gründen müssen die Edukte bei der Synthese von TPUs weitestgehend wasserfrei sein. Da die Urethan- und Harnstoffgruppen ihrerseits Nukleophile sind, kann an diese weiteres Isocyanat unter Bildung von Allophanat- und Biuretgruppen addiert werden (vgl. Schema 1.8)^{32,33}. Diese Reaktionen führen zu Verzweigungen und Vernetzungsstellen. Bei der Polyurethansynthese ist besonders die Allophanatreaktion zu beachten, da im Zuge der fortschreitenden Reaktion die Anzahl verfügbarer Alkoholgruppen abnimmt und gleichzeitig die Anzahl der gebildeten Urethangruppen zunimmt. Somit wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein noch vorhandenes Isocyanat einen Alkohol als Reaktionspartner findet, immer geringer, aber die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit einer Urethangruppe immer höher. Insbesondere wird die Bildung von Allophanat relevant, wenn das Isocyanat im molaren Überschuss vorhanden ist.

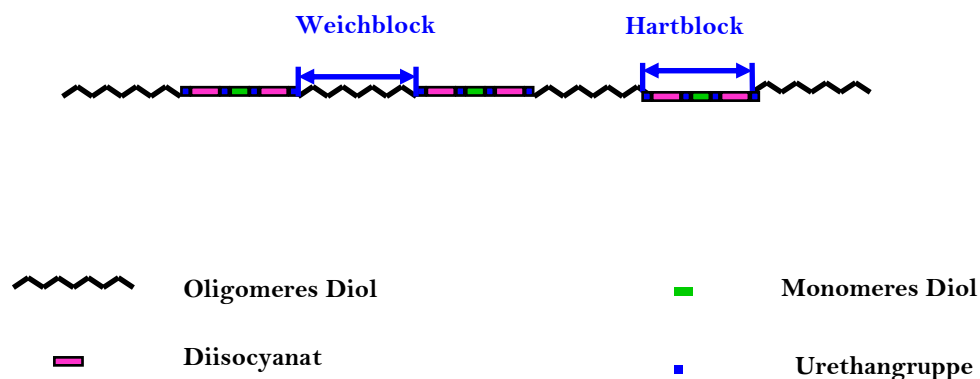


Schema 1.8: Bildung von (a) Allophanat aus Urethan und Isocyanat und (b) Biuret aus Harnstoffderivat und Isocyanat.

Die Allophanat- und die Biuretgruppen sind thermisch instabil und spalten sich über 130°C reversibel in Isocyanat und Urethan beziehungsweise in Harnstoffderivat und Isocyanat auf.

1.5 Bildung von thermoplastischen Polyurethanen

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, ist es für thermoplastische Elastomere entscheidend, dass sowohl eine amorphe Phase (Weichphase) mit einem Glasübergangstemperaturbereich unter der Gebrauchstemperatur als auch eine Phase mit einem Glasübergangstemperaturbereich bzw. einer Schmelztemperatur über der Gebrauchstemperatur (Hartphase) vorhanden sind. Eine Realisierungsmöglichkeit für die Bildung von Zweiphasenstrukturen ist die Synthese von Multiblockcopolymeren, deren Blöcke miteinander unverträglich sind und so eine Phasenseparation eingehen. Bei thermoplastischen Polyurethanen wird ein Multiblockaufbau der Molekülkette durch Kombination der drei Rohstoffe Diisocyanat, oligomeres Diol und monomeres Diol gebildet. Ein aus 1 Mol oligomeres Diol, 1 Mol monomeres Diol und 2 Mol Diisocyanat aufgebautes lineares Polyurethan hat die in Schema 1.9 dargestellte Idealstruktur.



Schema 1.9: Aufbau eines segmentierten Polyurethans aus 1 Mol oligomeres Diol, 1 Mol monomeres Diol und 2 Mol Diisocyanat

Diese Struktur nennt man auch die „Primärstruktur“ des thermoplastischen Polyurethans. Der Block aus Diisocyanat und monomerem Diol ist relativ starr und kann aufgrund der großen Anzahl möglicher Wasserstoffbrücken kristalline oder kristallähnliche Strukturen bilden. Aus diesem Grund wird er auch Hartblock oder Hartsegment genannt. Das oligomere Diol bildet den amorphen Weichblock (auch Weichsegment genannt), der einen Glasübergangsbereich unterhalb der Gebrauchstemperatur hat. Als oligomeres Diol können zum Beispiel mit Hydroxyfunktionen terminierte oligomere Ester oder Ether dienen, deren mittleres Molekulargewicht zwischen 1000 und 4000 g/mol liegen. Die Länge der Weichsegmente wird über das Molekulargewicht des oligomeren Diols, die Länge der Hartsegmente über die Menge an monomerem Diol und Diisocyanat gesteuert. Damit thermoplastische Polyurethane auch thermoplastische Elastomere sind, müssen sie zum Einen die beschriebene segmentierte Struktur haben, zum Anderen müssen die unterschiedlichen Segmente phasenseparieren, also unverträglich sein.

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Phasenseparation beschrieben, soweit dies für die weitere Diskussion der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erforderlich ist.

1.6 Phasenseparation und Eigenschaften von segmentierten Polyurethanen

Für die Phasenseparation von Multiblockcopolymeren im Allgemeinen und im Speziellen der segmentierten Polyurethane gelten in erster Linie die thermodynamischen Grundlagen der Mischbarkeit von Polymeren. Diese werden im Folgenden kurz beschrieben.

1.6.1 Mischbarkeit von Polymeren

Thermodynamisch betrachtet wird die Mischbarkeit von Polymeren durch die Änderung der freien Enthalpie ΔG_m beim Mischen bestimmt^{34–38}.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Gl. 1.1}$$

Hierbei ist ΔH_m die Enthalpieänderung beim Mischen und ΔS_m die Entropieänderung beim Mischen, T ist die absolute Temperatur. Dabei gilt nach *Flory* für den enthalpischen Beitrag

$$\Delta H_m = RT\chi_{12}\phi_1\phi_2 \quad \text{Gl. 1.2}$$

und für den entropischen Beitrag

$$\Delta S_m = -R\left(\frac{\phi_1}{N_1}\ln\phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2}\ln\phi_2\right) \quad \text{Gl. 1.3}$$

Hier ist R die allgemeine Gaskonstante, N_1 und N_2 sind die Polymerisationsgrade der Komponenten, ϕ_1 und ϕ_2 ihre Volumenbrüche und χ_{12} ist der *Flory-Huggins*-Parameter, der die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten beschreibt^{39–42}.

Eine Mischbarkeit von Polymeren ist grundsätzlich nur gegeben, wenn die Änderung der freien Mischungsenthalpie negativ ist. Für vollständige Mischbarkeit ist diese Bedingung jedoch nicht hinreichend. Wie in Abb. 1.4 dargestellt, kann neben vollständiger Mischbarkeit (Fall B) und Unmischbarkeit (Fall A) der Fall (C) eintreten, dass sich zwei Phasen bilden, die jeweils aus beiden Komponenten bestehen, sich jedoch im Mischungsverhältnis der beiden Komponenten unterscheiden. Als zusätzliche Bedingung für vollständige Mischbarkeit darf die Änderung der freien Mischungsenthalpie über den gesamten Bereich kein lokales Maximum besitzen (Fall C). Dies gilt, wenn die 2. Ableitung von ΔG_m nach ϕ_2 größer Null ist.

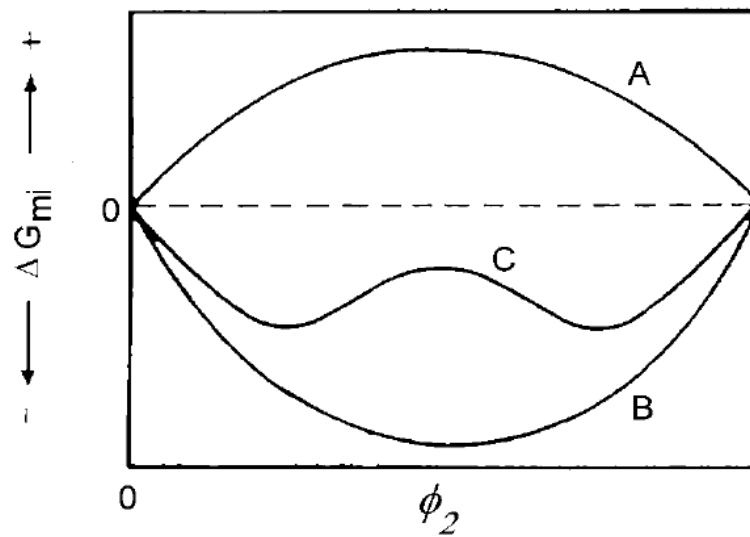


Abb. 1.4: Änderung der freien Mischungsenthalpie über die Blendzusammensetzung für verschiedene Zustände ⁴³: A: unmischbar, B: vollständig mischbar, C: partiell mischbar

Aus Gl. 1.3 ersieht man, dass der entropische Beitrag stets die Mischbarkeit fördert. Trotzdem sind chemisch verschiedene Homopolymere meistens nicht miteinander mischbar, weil die bei langen Ketten recht kleine Mischungsentropie ΔS_m die meist positive Mischungsenthalpie ΔH_m nicht ausgleichen kann⁴³. Quantitativ entscheidend für die Mischbarkeit ist das Produkt $N\chi_{12}$ aus dem mittleren Polymerisationsgrad N des Blends und dem Wechselwirkungsparameter χ_{12} . Phasenseparation tritt ein, wenn $N\chi_{12} > 2$ ist.

Tab. 1.2: *Flory-Huggins*-Parameter χ_{12} für verschiedene Polymerblends bei 20°C und 220°C

| Polymer 1 | Polymer 2 | χ 20°C | χ 220°C |
|-----------|-----------|-------------|--------------|
| PMMA | PnBA | 1,700 | 0,278 |
| PnBA | PS | 0,162 | 0,056 |
| PS | PMMA | 0,182 | 0,026 |

In Tab. 1.2 sind typische Werte für den *Flory-Huggins*-Parameter bei verschiedenen Temperaturen exemplarisch an drei Polymerblend-Systemen dargestellt⁴⁴. Bei fast allen Polymerpaarungen kommt es zur Phasenseparation, da in der Regel $N\chi_{12} \gg 2$ ist⁴⁵⁻⁴⁷. Die Phasenmorphologien sind meist recht

grob, mit Domänengrößen im Mikrometerbereich. Deshalb spricht man von Makrophasen. Abb. 1.5 zeigt eine typische Makrophasenmorphologie eines Polymerblends^{48,49}.

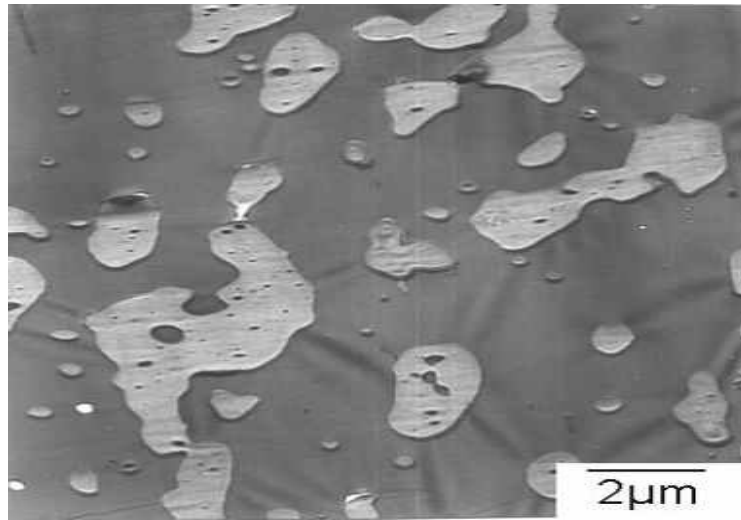


Abb. 1.5: Phasenmorphologien eines Blends aus PS/PVC (50:50 Gew.-%)⁵⁰

1.6.2 Mikrophasenseparierte Blockcopolymere

Für Blockcopolymere ist die Phasenseparation durch die chemische Verknüpfung der segregierenden Blöcke deutlich eingeschränkt. Infolge dessen sind die entsprechenden Morphologien deutlich feiner. Die Größenordnung liegt hier im Bereich von 10 - 100 nm (Abb. 1.6).

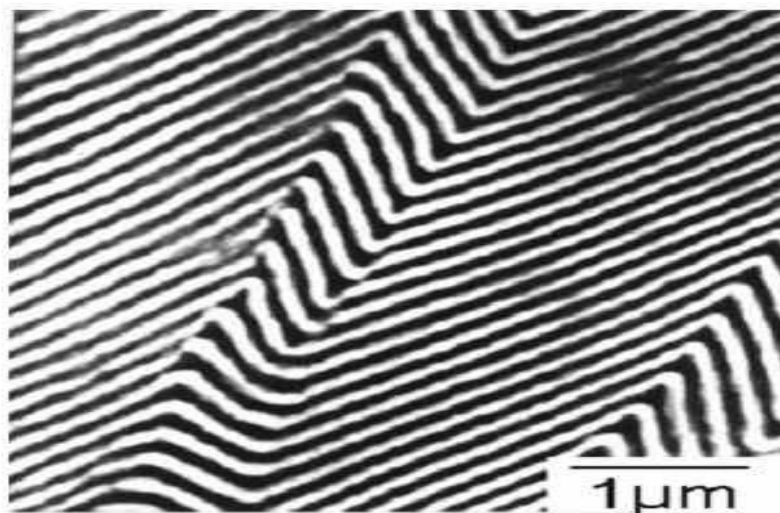


Abb. 1.6: Phasenmorphologien eines 50/50 Zweiblockcopolymers aus Styrol (weiß) und Butadien (schwarz)

Die thermodynamische Betrachtung der Mikrophasenseparation zeigt, dass drei konkurrierende Prozesse zur Ausbildung einer bestimmten Überstruktur (Morphologie) beitragen⁵¹⁻⁵³. Die

Unverträglichkeit der Blöcke führt dazu, dass die aufgrund der chemischen Verknüpfung unvermeidbare gemeinsame Grenzfläche relativ zum Volumen so klein wie möglich bleibt. Dies hat einen Verlust an konformativer Entropie zur Folge, da die Polymerketten in den Domänen zum Erhalt einer homogenen Segmentdichte verstreckt werden, was zu entropieelastischen Beiträgen zur freien Energie führt. Außerdem verursacht die Lokalisierung der Verknüpfungspunkte entlang der Phasengrenzen einen zusätzlichen Entropieverlust. Das Zusammenspiel enthalpischer und entropischer Beiträge führt unter Energieminimierung des Gesamtsystems letztendlich zur Ausbildung der energetisch günstigsten Morphologie. Hierauf basierend wird das Phasenverhalten von Blockcopolymeren wesentlich durch den Polymerisationsgrad N_i der Blöcke, ihre relativen Anteile (Volumenbrüche) ϕ_i im Blockcopolymer, durch den temperaturabhängigen *Flory-Huggins*-Parameter χ_{ij} sowie durch die Kuhnlängen a_i der Blöcke bestimmt. Auch hier gilt: Je größer χ_{ij} , desto unverträglicher sind die Blöcke, d.h. desto größer ist ihr Bestreben, eine möglichst kleine gemeinsame Grenzfläche auszubilden. Der hierdurch entstehende Entropieverlust an den Phasengrenzen kann von langen Ketten (hoher Polymerisationsgrad) besser ausgeglichen werden als von kurzen. Das Produkt $\chi \cdot N$ stellt daher ein Maß für die Mischbarkeit von Blockcopolymeren dar. Ist $\chi \cdot N \ll 10$, liegt das System völlig ungeordnet vor. Der Volumenbruch ϕ_A ist über das gesamte System gleich. Anderenfalls bildet sich eine geordnete Morphologie aus, die zu einer Variation des Volumenbruchs ϕ_A über das System führt, wobei der kritische Wert für $\chi \cdot N$ von der Zusammensetzung abhängt. Ist $\chi \cdot N$ nur wenig größer als 10, ist die Unverträglichkeit der Komponenten noch gering. Dies hat einen breiten Übergangsbereich zwischen verschiedenen Phasen zu Folge, d.h. der Volumenbruch ϕ_A verändert sich stetig im Übergangsbereich der Phasen^{54,55}. Ist $\chi \cdot N$ deutlich größer als 10, so ist die Unverträglichkeit der Blöcke sehr groß, was sich in einem gut lokalisierten, möglichst engen Übergangsbereich der Phasen äußert und zu einer sprunghaften Änderung des Volumenbruchs ϕ_A in diesem Übergangsbereich führt⁵⁶⁻⁵⁹. Hierzu ist eine stärkere Streckung der Polymerketten nötig, die mit einer weiteren Entropieabnahme verbunden ist⁶⁰. Neben dem Wechselwirkungsparameter bzw. *Flory-Huggins*-Parameter χ_{ij} und dem mittleren Polymerisationsgrad wird die Morphologie ebenfalls entscheidend durch die Polydispersität der einzelnen Blöcke beeinflusst⁶¹⁻⁶³. Bei einer hohen Polydispersität nehmen der Anteil an Blöcken mit niedrigem Polymerisationsgrad und der Anteil an Blöcken mit hohem Polymerisationsgrad zu. Da sich die Blöcke einer Komponente mit niedrigem Polymerisationsgrad aufgrund eines kleineren Produkts $\chi \cdot N$ mit den Blöcken der anderen Komponente eher mischen können, wird die Unverträglichkeit der beiden Komponenten geringer. Somit nimmt die Unverträglichkeit der Komponenten mit wachsender Polydispersität des Systems ab⁶¹. Dies führt zu einer breiten Grenzfläche zwischen den Phasen aus verschiedenen Blöcken. Somit ist neben der Unverträglichkeit der Blöcke in einem Block- oder Multiblockcopolymer auch die Polydispersion der einzelnen Blöcke für die Perfektion der Phasenseparation und der entstehenden Phasenmorphologie verantwortlich

und muss daher bei der Synthese solcher Materialien berücksichtigt werden.

Da der *Flory-Huggins*-Parameters χ_{ij} auch von der Temperatur abhängt, muss der Temperaturverlauf beim Prozess der Phasenseparation und der Ausbildung einer Morphologie mitberücksichtigt werden. Sowohl bei der Synthese von Blockcopolymeren und Multiblockcopolymeren als auch bei der Verarbeitung erfahren die Materialien einen bestimmten Temperaturverlauf. Die Materialien werden bei hoher Temperatur hergestellt und kühlen ab oder werden für die Verarbeitung aufgeschmolzen und in der vorgegebenen Form abgekühlt. Für jede Temperatur ergibt sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit des *Flory-Huggins*-Parameters χ_{ij} eine unterschiedliche Verträglichkeit bzw. Unverträglichkeit der verschiedenen Blöcke der Blockcopolymeren. Somit können sich auch je nach Temperatur des Systems unterschiedliche Strukturen ausbilden. Weiterhin muss bei der Bestimmung der Morphologie und der sich hieraus ergebenden Materialeigenschaften noch berücksichtigt werden, dass es sich bei der über die freie Mischungsenthalpie und den *Flory-Huggins*-Parameter χ_{ij} beschriebenen Phasenseparation um Gleichgewichtszustände handelt. Um eine im Gleichgewichtszustand befindliche Phasenseparation bzw. Morphologie erreichen zu können, müssen die Moleküle und Molekülsegmente eine gewisse Mobilität besitzen. Je länger die Moleküle sind, umso geringer ist die Mobilität, da über Verschlaufung oder Fixierung einzelner Molekülsegmente in Kristalliten oder glasartigen Strukturen die Beweglichkeit des restlichen Moleküls beeinträchtigt wird^{64,65}. So kann es sein, dass sich aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit der Multiblockcopolymeren der Gleichgewichtszustand nur sehr langsam oder gar nicht ausbildet^{66,67}. Somit haben sowohl der Temperaturverlauf als auch die zur Verfügung stehende Zeit zur Phasenseparation während der Synthese und der Verarbeitung von Multiblockcopolymeren einen sehr großen Einfluss gerade auf die ausgebildete Morphologie von thermoplastischen Polyurethanen^{68,69}. Die Beschreibung der Mischbarkeit und der Zweiphasenstrukturen wird bei Multiblockcopolymeren mit kristallisationsfähigen Hartsegmenten noch komplexer. Dies soll im Folgenden am Beispiel der in Abschnitt 1.5 beschriebenen segmentierten Polyurethane veranschaulicht werden.

1.6.3 Phasenseparation bei segmentierten Polyurethanen

Bei den Multiblockcopolymerketten der thermoplastischen Polyurethane (TPU) bestehen die Ketten aus vielen kurzen Hartsegmenten und längeren Weichsegmenten, die abhängig von ihrer Zahl und ihrer Länge, (siehe vorigen Abschnitt) entweder miteinander mischbar oder aber unmischbar sein können. Aufgrund der schon beschriebenen Temperaturabhängigkeit des *Flory-Huggins*-Parameters χ_{ij} sind thermoplastische Polyurethane in der Schmelze also entweder einphasig oder zweiphasig. Es kann aber auch vorkommen, dass sich die kürzeren Weich- und Hartsegmente in einer Schmelze miteinander mischen, die längeren aber nicht. Diese Situation ist für einige Systeme im Detail untersucht worden⁷⁰⁻⁷². Bei TPUs mit einem Weichsegment aus Polypropylenglycol ($M_W = 2$ kg/mol) und einem Hartsegment aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und 1,4-Butandiol wurde von *Koberstein et al.*⁷³ eine kritische Länge des Hartsegments von vier Diisocyanateinheiten festgestellt: Hartsegmente, die weniger als vier Diisocyanate enthielten, lösten sich im Weichsegment, während sich solche mit mehr als vier Einheiten abtrennten. Die gelösten Hartsegmente erhöhten den Glasübergangsbereich der Weichphase. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur kann daher generell als Maß für die Phasenseparation angenommen werden: Liegt die Glasübergangstemperatur der Weichsegmentphase nahe bei der Glasübergangstemperatur des reinen, aus sehr langen Weichsegmentmolekülen aufgebauten Materials, so liegt eine fast vollständige Phasenseparation vor⁷⁴⁻⁷⁷.

Da die Hartsegmentblöcke, die bei der Polyurethansynthese entstehen, ab einer kritischen Größe nicht mehr in der Weichsegmentphase löslich sind, entsteht eine Zweiphasenstruktur auf der Nanoskala⁷⁸⁻⁸¹. Die Weichsegmente, die in der Regel den größeren Volumenanteil besitzen, bilden hierin eine zusammenhängende Matrix mit statistisch eingestreuten, glasig erstarrten oder kristallähnlich aufgebauten Hartsegmentphasen⁸².

1.7 Kristallisation des Hartsegments

Im vorigen Abschnitt wurde die Unverträglichkeit der unterschiedlichen Blöcke der Multiblockcopolymerketten der thermoplastischen Polyurethane für deren Neigung zur Nanophasenseparation verantwortlich gemacht. Die Phasenseparation in TPU wird aber noch wesentlicher von der Kristallisationsfähigkeit des Hartsegments bestimmt⁸³⁻⁸⁵. Die Hartsegmente der Multiblockcopolymerketten der thermoplastischen Polyurethane bestehen immer aus symmetrischen, kristallisationsfähigen Monomersequenzen und bilden deshalb kristalline oder wenigstens parakristalline Ordnungsstrukturen⁸⁶⁻⁸⁸. Durch die Kristallisation der Hartsegmente, bei der Kristallisationsenthalpie frei wird, bekommt die freie Mischungsenthalpie, wie sie in Gl. 1.1 dargestellt ist, einen zusätzlichen Energiebeitrag, was dazu führt, dass die Phasenseparation zusätzlich gefördert wird. Da eine Kristallisation der Hartsegmente nur möglich ist, wenn diese in einer separaten Phase vorliegen, wird die Zweiphasenmorphologie energetisch begünstigt.

Zusätzlich wird die schon beschriebene Streckung der Kettensegmente von Block- bzw. Multiblockcopolymeren bei der Ausbildung einer Zweiphasenstruktur die Kristallisation der Hartblöcke fördern. Je nach chemischer Zusammensetzung und Länge der Hartsegmente sowie der Vollständigkeit der Phasenseparation entstehen in der Hartphase mizellähnliche Nahordnungsbereiche. Diese sind oft parakristalliner Natur^{89,90}. Unter Parakristallinität versteht *Bonart* in seinen Arbeiten über Polyurethane Hartsegmentdomänen, die im Röntgenweitwinkeldiffraktogramm kristallähnliche Reflexe aufweisen. Je nach Kettenlänge der Hartsegmente und bei hinreichend langsamer Abkühlung können aber auch Mikrokristallite entstehen. Ausführliche Untersuchungen zur Struktur der Hartsegmentkristallite wurden von *Bonart* und *Blackwell* an Polyurethanen durchgeführt, die aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und aliphatischen Diolen wie 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol kombiniert mit einem Polyol aufgebaut sind^{91,92}. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Hartsegmente in unterschiedlichen Kristallkonformationen orientieren können⁹³. Diese unterschiedlichen Kristallite besitzen unterschiedliche Schmelzpunkte⁹⁴⁻⁹⁶. Da die Hartsegmente polydispers sind, beobachtet man eine Fraktionierung nach der Kettenlänge und die Ausbildung von Kristalliten, die in ihrer Grenzfläche mit Weichsegmenten durchsetzt sind. Dies hat zur Folge, dass der Randbereich ein anderes Aufschmelzverhalten hat als das Zentrum der Kristallite^{97,98}. Außerdem kann die Kristallstruktur durch den Einbau von niedermolekularen Weichsegmentbestandteilen gestört und die Ausbildung einer kristallinen Struktur verhindert werden. Die weich-harte Nanophasenstruktur der TPU ähnelt im Prinzip den Mikrophasenstrukturen der Multiblockcopolymeren. Daher sollte die Ausbildung von sphärolithischen Strukturen, wie sie bei Multiblockcopolymeren gefunden werden, möglich sein⁹⁹⁻¹⁰². Da aber die Blockstrukturen in einem Polyurethan-Multiblockpolymeren hinsichtlich des chemischen Aufbaus der Weichsegmente und der Hartsegmente sowie des Polymerisationsgrads und der Polydispersität der Segmente sehr uneinheitlich sein können, tritt eine Sphärolithbildung meist nicht vorhersagbar auf¹⁰³⁻¹⁰⁷.

Aus den Ausführungen der letzten Abschnitte wird ersichtlich, dass die Morphologie von thermoplastischen Polyurethanen von verschiedenen Faktoren bestimmt werden kann: Zum Einen durch die Unverträglichkeit der Weichsegmente und Hartsegmente, die durch die Polarität und durch die Kettenlänge der Segmente bestimmt wird. Des Weiteren hat die Kristallisationsfähigkeit der Hartsegmente einen großen Einfluss auf die Phasenseparation und auf die sich hieraus ergebende Morphologie. Dies lässt erahnen, dass zur gezielten Herstellung einer gewünschten Phasenseparation bzw. Morphologie sehr viele Einflussgrößen bestimmt und berücksichtigt werden müssen.

2 Aufgabenstellung

Thermoplastische Polyurethane auf der Basis von 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol sind aufgrund ihres Eigenschaftsspektrums sehr gut für die Verwendung als Hydraulikdichtungswerkstoff geeignet. Sie zeichnen sich durch sehr hohe mechanische Festigkeiten auch bei Temperaturen über 100°C und durch eine sehr hohe Verschleißfestigkeit aus. Warum die TPUs auf der Basis von TODI und 1,4-Butandiol so hervorragende mechanische Eigenschaften und so gute Verschleißigenschaften im Bauteil besitzen, ist noch nicht verstanden. Es zeigt sich aber in der Praxis, dass Variationen der Rezeptur, des Herstellungsprozesses oder der Verarbeitung im Spritzgießprozess unerwartet drastische Veränderungen in den mechanischen und dynamischen Eigenschaften bewirken können.

Ziel der Arbeit war daher zum Einen, die Zusammenhänge zwischen molekularem Aufbau, Morphologie und makroskopischen Eigenschaften der TPUs, die auf 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol basieren, systematisch zu analysieren und zu verstehen. Neben der Charakterisierung der synthetisierten Materialien sollte insbesondere der Einfluss der thermischen und mechanischen Behandlung im Spritzgießprozess auf die Morphologie, den molekularen Aufbau und die makroskopischen Eigenschaften verstanden werden. Da TODI toxikologisch kritisch ist und es sich um ein teures Diisocyanat handelt, sollten aufbauend auf diesem Verständnis alternative TPUs entwickelt werden, die ein vergleichbares oder besseres Eigenschaftsbild besitzen. Trotz vieler Versuche im trial-&-error-Verfahren sind bis heute noch keine Materialien bekannt, die Eigenschaften besitzen, die mit den Eigenschaften der TODI-TPUs vergleichbar sind.

3 Strategie

Basierend auf den theoretischen Grundlagen der Polyurethanchemie und der Phasenseparation, wie sie in Abschnitt 1 dargestellt wurden, wurde für diese Arbeit angenommen, dass folgende Parameter wesentlich für das beobachtete mechanische und dynamische Verhalten der TPUs sind:

- die molekulare Struktur der Multiblockcopolymeren
- die Phasenseparation und die Ausbildung kristalliner und amorpher Strukturen
- die kristallinen Überstrukturen.

Da, wie in Abschnitt 1 beschrieben, Isocyanate nicht nur mit Alkoholfunktionen, sondern auch mit Urethangruppen unter Ausbildung von Allophanatgruppen reagieren können, erscheint es wahrscheinlich, dass das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatfunktionen und Alkoholfunktionen das mittlere Molekulargewicht der synthetisierten TPUs und die Struktur der Ketten bezüglich Linearität oder Verzweigung drastisch beeinflusst. Da für den segmentierten Aufbau der TPUs sowohl oligomere Diole als auch monomere Diole mit dem Diisocyanat umgesetzt werden, kann bei einer unterschiedlichen Reaktivität dieser beiden Diole zum Diisocyanat weiterhin ein Einfluss des Herstellungsverfahrens, z.B. der Reihenfolge der Zugabe der Edukte zum Reaktionsgemisch, auf die molekulare Struktur der entstehenden Multiblockcopolymeren vorhanden sein.

Aus Abschnitt 1 wurde weiter ersichtlich, dass die Phasenseparation von Blockcopolymeren aufgrund der Temperaturabhängigkeit des *Flory-Huggins*-Parameters von der Temperatur abhängt und ebenso, dass die Allophanatbildung thermisch reversibel ist. Daher sollten die molekulare Struktur, die Phasenseparation und die Ausbildung von kristallinen Überstrukturen zusätzlich von der thermischen Behandlung der TPUs beeinflusst werden.

Um die Zusammenhänge zwischen molekularem Aufbau, Morphologie und makroskopischen Eigenschaften der TPUs, die auf 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol basieren, verstehen zu können und aus diesen Erkenntnissen ein alternatives Material mit vergleichbaren Eigenschaften entwickeln zu können, sollte in dieser Arbeit folgende Strategie verfolgt werden.

Es wird angenommen, dass folgende Faktoren:

- Stoffmengenverhältnis der Reaktanten (bzw. der funktionellen Gruppen)
- Herstellungsverfahren
- thermische Aufarbeitung
- thermische Nachbehandlung

die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der TODI/1,4-Butandiol-TPUs maßgeblich bestimmen. Daher muss die Wirkung dieser Faktoren, einzelbetrachtet, aber auch in Kombination, auf die

Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der TODI/1,4-Butandiol-TPUs analysiert und verstanden werden.

Da der Fokus dieser Arbeit auf der Hartsegmentstruktur lag, wurde die Weichsegmentkomponente nicht variiert. Für thermoplastische Polyurethane in Hydraulikdichtungen werden aufgrund der Beständigkeit gegen Hydrauliköle oligomere Polycaprolactondiole verwendet. Daher fiel die Entscheidung auf ein Polycaprolactondiole als Weichsegment.

Um die Wirkung der genannten Faktoren auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der TODI/1,4-Butandiol-TPUs analysieren zu können, soll wie folgt vorgegangen werden:

In einem ersten Schritt sollen Polycaprolacton-Polyurethan-Multiblockcopolymeren synthetisiert werden, die Polyurethanblöcke aufgebaut aus dem Additionsprodukt von 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol enthalten. Diese sollen bezüglich ihrer kristallinen Struktur, der Phasenseparation und der Ausbildung von kristallinen Überstrukturen untersucht werden.

Durch Variation der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Polycaprolactondiol, Diisocyanat und monomerem Diol soll es möglich sein, die molekulare Struktur der Blockcopolymeren systematisch zu modifizieren und die sich hieraus ergebenden Effekte auf die Phasenseparation, die kristallinen Überstrukturen und die makroskopischen Eigenschaften zu bestimmen.

Daran anschließend werden die Auswirkungen der thermischen Aufbereitung im Spritzgießprozess und einer thermischen Nachbehandlung der spritzgegossenen Prüfkörper auf die molekulare Struktur und die Morphologie untersucht. Hierbei sollen auch mögliche Wechselwirkungen des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Polycaprolactondiol, Diisocyanat und monomerem Diol und der thermischen Aufbereitung im Spritzgussprozess untersucht werden.

Aus diesen Erkenntnissen sollen sowohl grundlegende Zusammenhänge zwischen der molekularen Struktur und der Morphologie direkt nach der Synthese und nach dem Spritzgießprozess sowie die Auswirkungen der Struktur auf die mechanischen, dynamischen und thermischen Eigenschaften der spritzgegossenen Probekörper abgeleitet werden.

Aufbauend auf den gefundenen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der auf TODI basierenden TPUs sollen Alternativmaterialien synthetisiert werden, die ein vergleichbares oder verbessertes Eigenschaftsbild besitzen. Bei diesen Alternativmaterialien sollen die bei den auf TODI basierenden TPUs gefundenen Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur, Morphologie und mechanischen, dynamischen und thermischen Eigenschaften verifiziert werden.

Hierzu werden die Alternativmaterialien wiederum bezüglich ihrer kristallinen Struktur, ihrer Phasenseparation und ihrer Ausbildung von kristallinen Überstrukturen untersucht. Wobei erneut die Faktoren Stoffmengenverhältnis der Reaktanten, Herstellungsverfahren, thermische Aufarbeitung im Spritzgießprozess und thermische Nachbehandlung berücksichtigt werden.

4 Messmethoden

In diesem Abschnitt sollen die Messmethoden eingeführt werden, mit deren Hilfe die synthetisierten Produkte analysiert wurden.

4.1 Röntgenweitwinkelstreuung WAXS

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Materie kann zur Bestimmung von Kristallstrukturen verwendet werden. Beim Einsatz der Röntgenstreuung zur Untersuchung von polymeren Materialien stehen allerdings oft andere Aspekte im Vordergrund^{108,109}. Polymere sind im Allgemeinen amorph oder teilkristallin und zeigen zudem einen großen Anteil an Gitterdefekten. Daher ist die Bestimmung ihrer Kristallstruktur mit der Röntgendiffraktometrie meist nur mit einigem Aufwand möglich. Die Methode wird deshalb oft nur zur Bestimmung des Kristallisationsgrades und der Orientierung der Kristallite herangezogen. Außerdem ist die Röntgendiffraktometrie zur Untersuchung der Morphologie von Überstrukturen wichtig. Teilkristalline Polymere bestehen aus kristallinen und amorphen Bereichen (Zweiphasenmodell). Der Teil der Atome, der in einem definierten Kristallgitter vorliegt, verursacht bei bestimmten Winkeln scharfe Reflexe durch konstruktive Interferenz der an Gitterebenen reflektierten Wellen. Die Bedingung für konstruktive Interferenz bei der Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, des beobachteten Streuwinkels θ sowie des Abstands zwischen zwei Gitterebenen d wird durch die *Bragg-Gleichung* (Gl. 5.1) beschrieben.

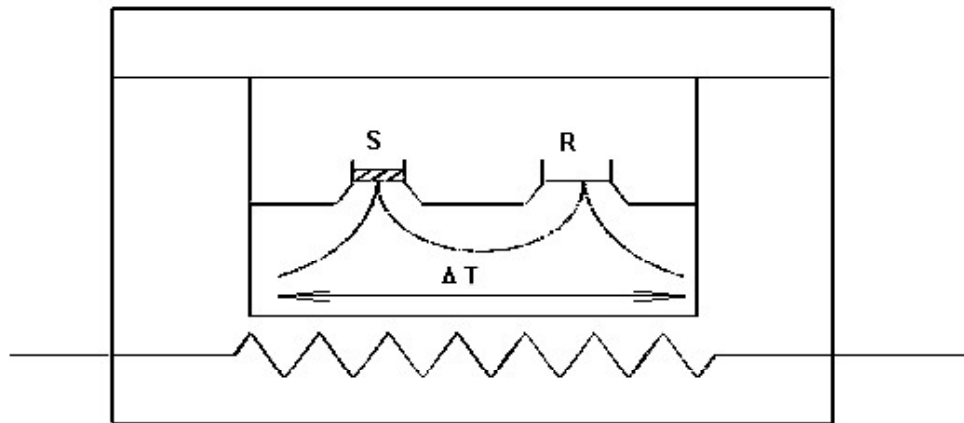
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 4.1}$$

n ist hierbei die Ordnung des Reflexes.

Die Atome hingegen, die zum amorphen Teil der Probe gehören, zeigen als Streubild den für Flüssigkeitsstrukturen charakteristischen breiten Halo. Er entsteht durch die auch in nichtgeordneten Systemen vorhandene Nahordnung zwischen benachbarten Molekülen bzw. Kettensegmenten, wobei das Maximum deren wahrscheinlichsten Abstand repräsentiert. Das Röntgendiffraktogramm eines teilkristallinen Polymers besteht also aus einer Überlagerung von scharfen Reflektionspeaks und einem diffusen Halo. Da die Ordnung selbst in den kristallinen Domänen von Polymeren nie perfekt, sondern aufgrund von Gitterdefekten gestört ist, und da Kristallite darüber hinaus eine breite Größenverteilung besitzen, erscheinen die *Bragg-Reflexe* oft deutlich verbreitert. Auch fehlen im Vergleich zu perfekten Kristallen niedermolekularer Verbindungen meist Reflexe höherer Ordnung, was eine Indizierung und eine anschließende Bestimmung der Kristallstruktur wesentlich erschwert.

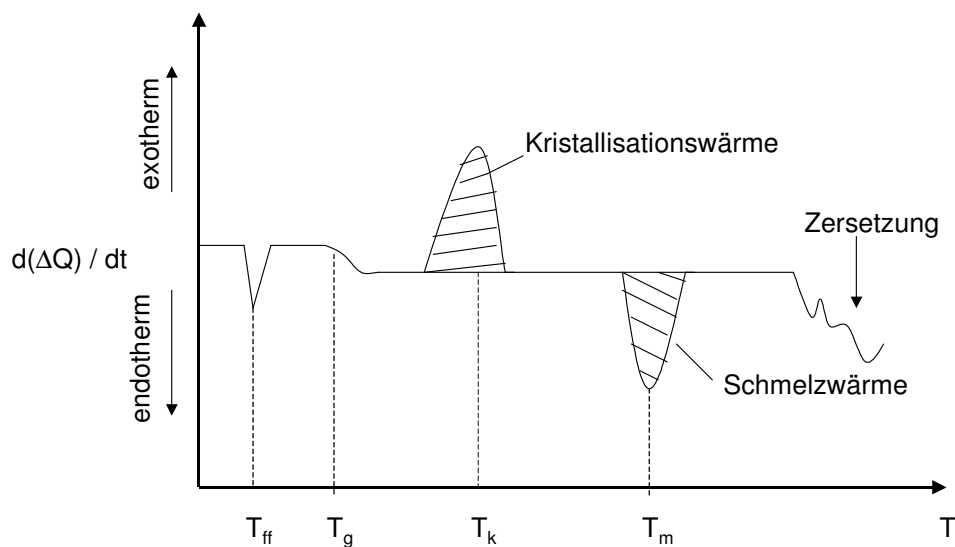
4.2 Differential Scanning Calorimetry

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von Polymeren erfolgt häufig mittels der Differential Scanning Calorimetry (DSC). Bei der DSC wird das Temperaturverhalten einer Probe (S) mit dem einer Referenzprobe (R) verglichen (vgl. Schema 4.1).



Schema 4.1: Prinzipieller Aufbau einer DSC-Apparatur: S ist der Behälter mit der Probe, R ist die Referenzprobe, ΔT ist die Temperaturdifferenz zwischen beiden¹¹³

Die Differential-Thermoanalyse (DTA) und die DSC beruhen auf demselben Prinzip¹¹⁰. Bei beiden werden die zu untersuchende Probe und eine Referenzprobe gleichzeitig aufgeheizt bzw. abgekühlt.

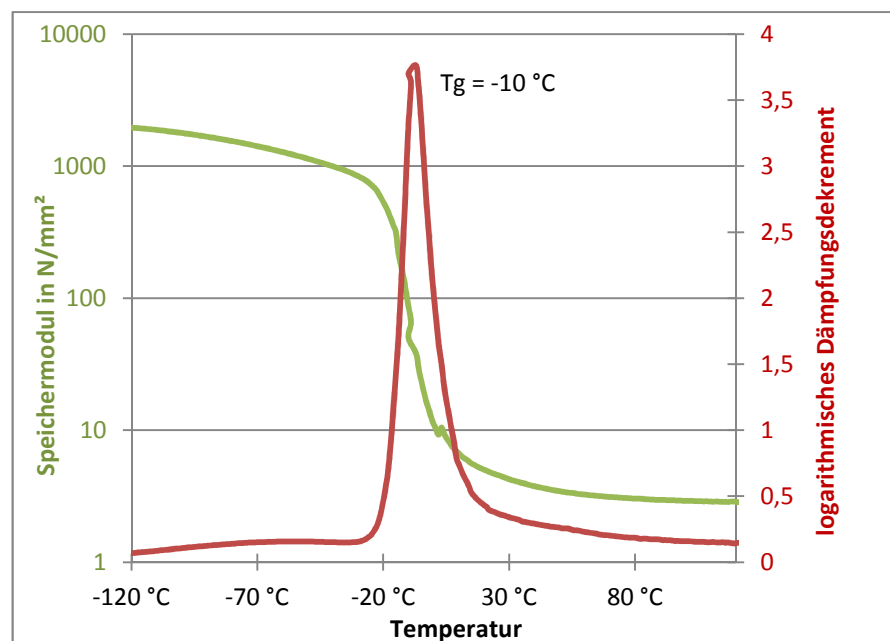


Schema 4.2: Schematische Darstellung einer DSC-Kurve eines polymeren Werkstoffs¹¹³

Dabei werden bei der DTA Probe und Referenz mit konstantem und gleichem Energieeintrag aufgeheizt und der Temperaturunterschied der beiden Proben ermittelt, während bei der DSC Probe und Referenz auf gleicher Temperatur gehalten werden und der Unterschied des Wärmeflusses zwischen Referenz und Probe gemessen wird. Man erhält ein Thermogramm wie in Schema 4.2, das zeigt, bei welchen Temperaturen endo- oder exotherme Prozesse ablaufen oder sich die Wärmekapazität ändert. Man kann so den Glasübergangsbereich T_g und den Schmelzbereich von Polymeren bestimmen. Über die Fläche der Schmelzpeaks erhält man die Schmelzenthalpie.

4.3 Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse

Die Dynamisch-Mechanisch-Thermische Analyse (DMTA) ist ein Prüfverfahren, bei dem ein Probekörper bei periodischer, sinusförmiger mechanischer Beanspruchung bei veränderter Temperatur geprüft wird¹¹¹. Es werden Speicher- und Verlustmodule, Dämpfungsmaße, wie z. B. das logarithmische Dämpfungsdekrement $\tan \delta$ auch Verlustfaktor genannt bzw. der Verlustwinkel δ aufgezeichnet.



Schema 4.3: Bestimmung des Glasübergangsbereichs mittels DMTA als Maximum des Dämpfungsdekrements $\tan \delta$ über der Temperatur¹¹³

Der Verlustwinkel $\tan \delta$ ist ein Maß für das Verhältnis von dissipierter Energie, d.h. die bei einer mechanischen Anregung vom Material in Wärme umgewandelt wird und der elastisch gespeicherten

Energie beim dynamisch-mechanischer-Belastung. Der Verlustwinkel ist definiert als der Quotient aus Verlustmodul und Speichermodul. Ein hoher Wert von $\tan \delta$ bedeutet eine hohe Energieaufnahme, das heißt letztlich starkes Erwärmen im Falle mechanischer Anregung. Da dieser Wert in der Nähe des Glasübergangs ein Maximum besitzt, wie aus Schema 4.3 ersichtlich, kann man mit der DMTA den Glasübergangsbereich bestimmen.

4.4 Zugversuch

Eine grundlegende Methode zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften von Werkstoffen ist die Bestimmung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens. Hierbei wird in einer Zugprüfmaschine, wie sie in Abb. 4.1a dargestellt ist, ein Probekörper mit einer konstanten Deformationsgeschwindigkeit gezogen. Der Prüfkörper ist hierbei in eine Haltevorrichtung eingespannt (siehe Abb. 4.1b).

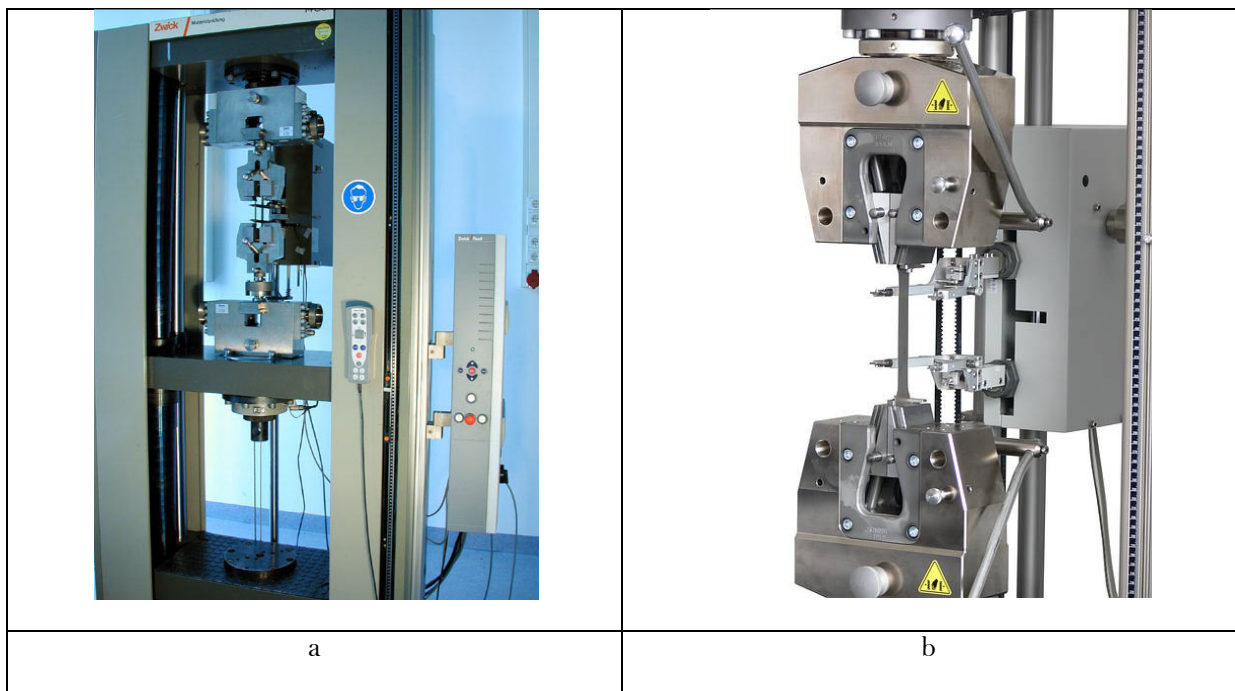


Abb. 4.1: Einachsige Zugprüfmaschine mit Haltevorrichtung für stäbchenförmige Probekörper (a), Haltevorrichtung für stäbchenförmige Probekörper (b)¹¹²

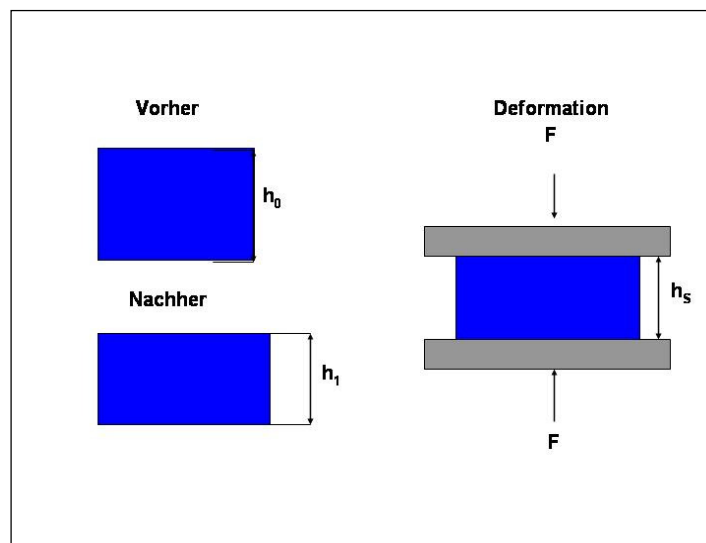
Über eine Kraftmessdose wird die Kraft gemessen, die benötigt wird, um den Probekörper zu deformieren. Die Kraft bezogen auf den Probenquerschnitt ergibt eine Spannung, die Verformung bezogen auf die Probenlänge ergibt eine Dehnung. Bei den mechanischen Eigenschaften, insbesondere beim Spannungs-Dehnungs-Verhalten, spielen neben den von außen auf den Werkstoff einwirkenden Faktoren wie Kraft, Temperatur und umgebendes Medium die Stärke und die Zeitdauer der Belastung eine entscheidende Rolle¹¹³.

Wichtige Kennwerte aus dem Spannungs-Dehnungs-Versuch sind die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und der Spannwert bei 50% bzw. bei 100% Dehnung. Der Spannwert bei kleinen

Dehnungen ist eine Größe zur Bewertung der Steifigkeit des Materials unter Belastung. Er ist wichtig für das Bauteilverhalten bzw. für die Bauteilauslegung.

4.5 Druckverformungsrest

Eine wichtige Kenngröße, um das Einsatzverhalten von Elastomeren und thermoplastischen Elastomeren in Dichtungen bestimmen zu können, ist der Druckverformungsrest (DVR), auch compression set genannt. Der DVR beschreibt das Rückstellvermögen eines Probekörpers nach einer Verformung ¹¹. Hierzu wird ein Probekörper mit der Höhe h_0 durch eine aufgebrachte Kraft F auf eine Höhe h_s verformt (siehe hierzu Schema 4.4).



Schema 4.4: Bestimmung des Druckverformungsrestes¹¹.

Nach einer gewissen Zeit wird der Probekörper wieder entspannt und die sich einstellende Höhe h_1 bestimmt. Der DVR ist die Verformung zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Entspannung des Probekörpers bezogen auf die Kompression in Prozent.

Der DVR wird folgendermaßen berechnet:

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_s} * 100 \quad \text{Gl. 4.2}$$

Über den DVR bekommt man eine Aussage über die Fähigkeit eines Werkstoffs, seine elastischen Eigenschaften bei bestimmter Temperatur und nach einer längeren Druckbelastung bei einer konstanten Verformung beizubehalten. Bei der Bestimmung des Druckverformungsrestes werden zylindrische Probekörper bei 25°C um 25, 20, 15 oder 10% zusammengedrückt (deformiert) und in diesem Zustand bei einer bestimmten Temperatur über eine gewisse Zeit gelagert. Die Prüfungen für diese Arbeit wurden bei 100°C über 70 h bei einer Deformation von 25 % durchgeführt.

Der DVR ist ein Maß für die Wärmeformbeständigkeit eines Werkstoffs und liefert Aussagen über den Vernetzungsgrad bzw. über die thermische Stabilität der Vernetzungsstellen. Unvernetzte Werkstoffe haben einen deutlich größeren Druckverformungsrest, da sie stärker zum Fließen neigen. Die Relaxation des Probekörpers im verformten Zustand ist ein Maß für dessen viskoelastische Eigenschaften.

4.6 Rückprallelastizität

Die Rückprallelastizität dient zur Beurteilung des Elastizitätsverhaltens von Elastomeren bei Stoßbeanspruchung¹¹⁴. Dieses Verfahren ist insbesondere geeignet, um erste Anhaltspunkte über das dynamische Verhalten eines Elastomers zu ermitteln.

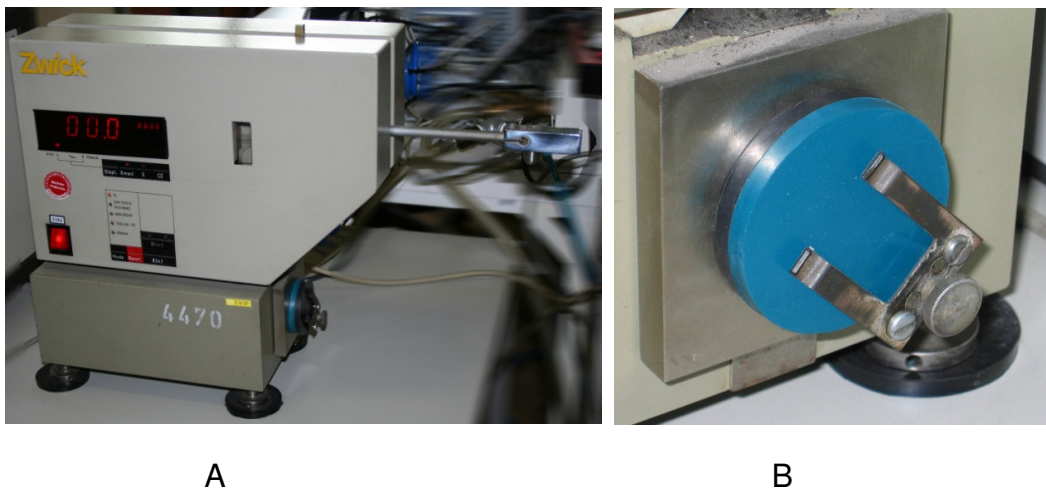


Abb. 4.2: Prüfgerät zur Bestimmung der Rückprallelastizität A und Halteeinrichtung für den Probekörper B¹¹²

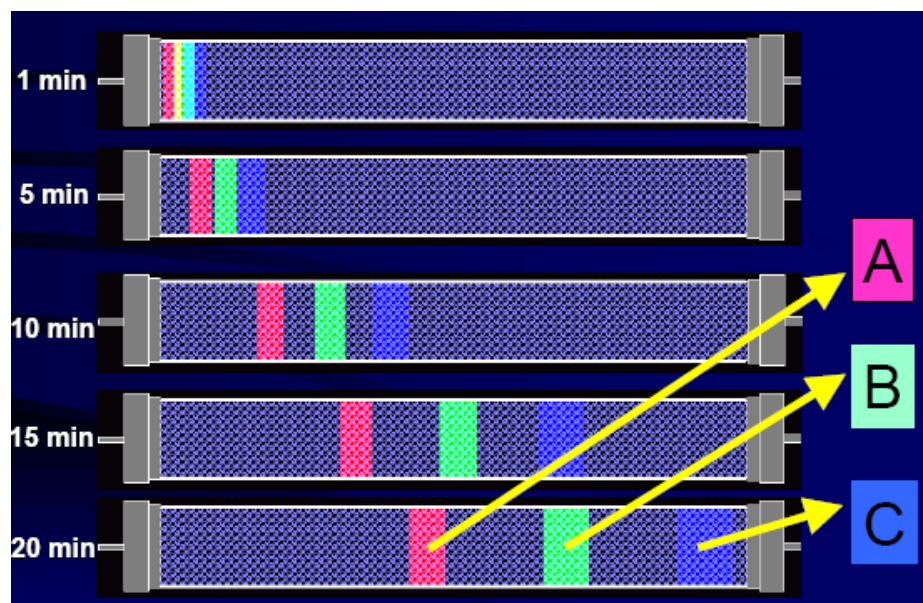
Das Prüfgerät zur Bestimmung der Rückprallelastizität besteht aus einem Gestell mit Amboss (Abb. 4.2 A), einer Halteeinrichtung für den Probekörper (Abb. 4.2 B), einem Pendel mit Hammer und einer Vorrichtung zur Anzeige der Rückprallelastizität. Zur Bestimmung der Rückprallelastizität wird ein Probekörper in die Haltevorrichtung eingespannt. Das Pendel mit dem Amboss wird auf eine Fallhöhe h_0 gebracht und automatisch entriegelt. Das Pendel schwingt, und der Amboss schlägt auf den Probekörper und schwingt auf die Rückprallhöhe h_R zurück. Wenn keinerlei Energie im Probekörper dissipiert wird, schwingt der Amboss wieder auf die anfängliche Fallhöhe zurück. Wenn die kinetische Energie des Amboss im Probekörper in Wärme umgewandelt wird, kann das Pendel nicht mehr auf die anfängliche Fallhöhe zurückschwingen. Die Rückprallelastizität ergibt sich definitionsgemäß aus dem Quotienten der Rückprallhöhe h_R und der Fallhöhe des Pendels h_0 . Sie wird nach Gl. 4.3 in Prozent berechnet:

$$RE = \frac{h_R}{h_0} \cdot 100 \quad \text{Gl. 4.3}$$

4.7 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Bei der Größenausschluss- oder Gelpermeationschromatographie handelt es sich um eine Flüssigkeits-Säulenchromatographie.

Bei der GPC fließt ein Lösungsmittelstrom mit konstanter Geschwindigkeit als mobile Phase durch eine oder mehrere mit einem porösen Material gefüllte Säule. Über einen Injektor vor der Säule wird die zu untersuchende Probe als Lösung der mobilen Phase zugeführt. Als stationäre Phase der Säule wird meist mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol verwendet. Der Trenneffekt beruht auf dem Prinzip des Größenausschlusses. Dies führt zu einer Fraktionierung der Moleküle in der Probe nach dem hydrodynamischen Volumen und somit im idealen Fall nach dem Molekulargewicht führt, wie es in Schema 4.5 dargestellt ist.



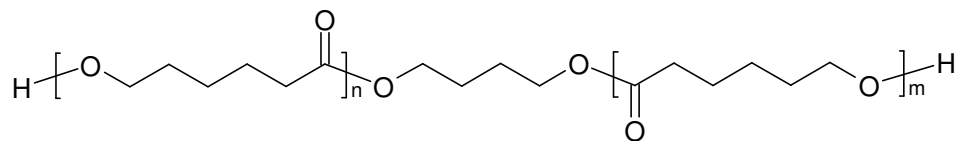
Schema 4.5: Trennwirkung nach dem Prinzip des Größenausschlusses in einer GPC-Säule, Moleküle A sind kleiner als die Moleküle B, und diese sind kleiner als die Moleküle C

Größere Moleküle (C) können nicht vollständig in alle Poren des Trennmaterials eindringen und werden daher zuerst eluiert. Die Moleküle, die sich in den Poren aufhalten, sind dem direkten Lösungsmittelstrom entzogen und besitzen dementsprechend längere Verweilzeiten. Die Konzentration des Polymers im Eluat kann in einem Detektor spektroskopisch oder durch Messen des Brechungsindex oder der Viskosität bestimmt werden.

5 Synthese und Charakterisierung von Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren

5.1 Rohstoffe

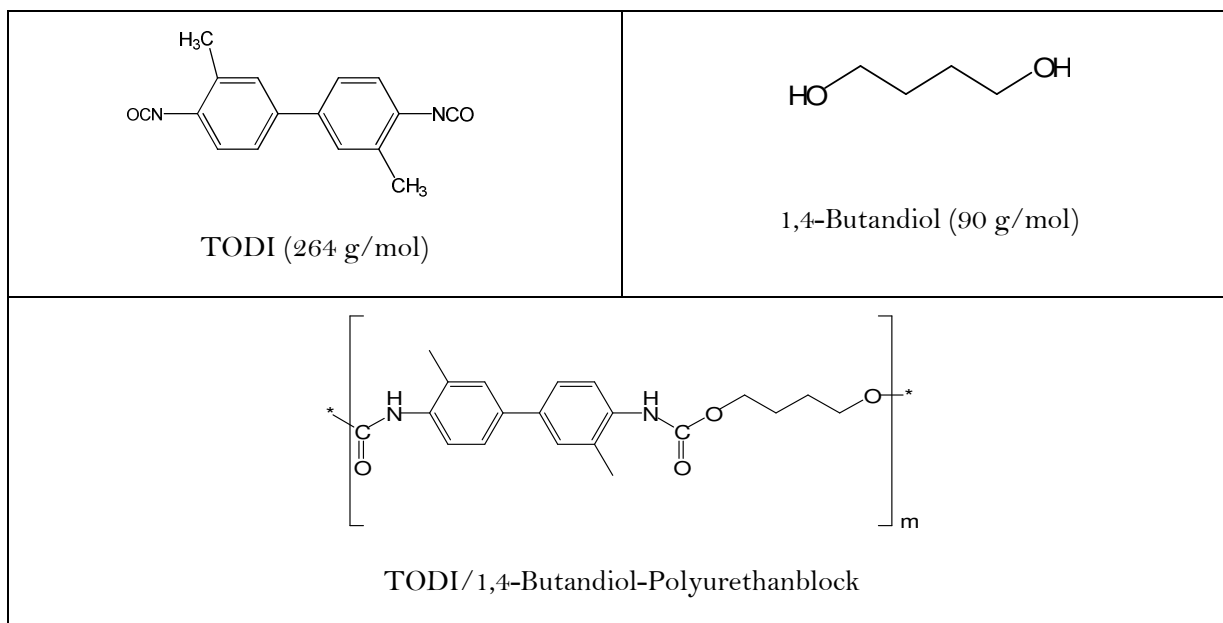
Für die Synthese der Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren wurde als Polycaprolactonblock ein Polycaprolactondiol mit einem mittleren Molekulargewicht von 2 kg/mol und einer mittleren Funktionalität von 2 verwendet, wie es in Schema 5.1 dargestellt ist.



Schema 5.1: Polycaprolactondiol

Diese Materialien sind kommerziell erhältlich und werden durch ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton mit einem Diol als Starter hergestellt. Für das in dieser Arbeit verwendete Polycaprolactondiol wurde ein 1,4-Butandiol als Starter eingesetzt. Durch den Gebrauch eines Diols als Starter ist die OH-Terminierung der Moleküle möglich. Da die Polyole hygroskopisch sind, ändert sich der Wassergehalt im Polyol mit der Zeit. Wasser kann, wie schon in Abschnitt 1 beschrieben, zu Nebenreaktionen bei der Polyurethansynthese und zum Kettenabbau der Polyester führen. Um dies auszuschließen, wurde das Polycaprolactondiol vor der Umsetzung mit dem Diisocyanat getrocknet. Hierzu wurde das Polyol über Nacht bei 80°C aufgeschmolzen. Direkt vor der Verwendung zur TPU-Herstellung wurde es in einem Autoklaven bei 120°C unter Vakuum 1h entwässert. Hierbei wurde der Wassergehalt des Polyols auf einen Wert kleiner 0,03 Gew.% gesenkt. Die Wasserbestimmung erfolgte nach *Karl Fischer*.

Die Polyurethanblöcke wurden aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol aufgebaut (Schema 5.2).



Schema 5.2: TODI/1,4-Butandiol-Polyurethanblock

Das TODI wurde als Feststoff in Schuppenform eingesetzt. TODI ist ebenfalls kommerziell erhältlich und wird durch Umsetzung von 4,4'-Bis-amino-3,3'-dimethyl-biphenyl mit Phosgen unter HCl-Abspaltung hergestellt. Das 1,4-Butandiol wurde über die Bayer AG bezogen. Da 1,4-Butandiol stark hygroskopisch ist, wurde es über Molekularsieb gelagert, so dass aufgenommenes Wasser weitestgehend entfernt werden konnte.

5.2 Synthese

5.2.1 Rezeptur

Für die meisten technischen Anwendungen von TPUs werden Materialien benötigt, die eine Härte von ca. 90-95 Shore A aufweisen. Daher wurde in dieser Arbeit die Basisrezeptur für das Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymer so gewählt, dass dieser Härtebereich erreicht wurde. Maßgeblich für die Härte ist der Volumen- bzw. Gewichtsanteil der Polyurethanphase. Aus der Literaturstudie und aus Erfahrungsberichten von TPU-Herstellern geht hervor, dass TPUs mit einem zufriedenstellenden Eigenschaftsniveau nur hergestellt werden können, wenn mit einem stöchiometrischen Verhältnis von Isocyanatfunktionen zu Alkoholfunktionen ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$) von größer 1 gearbeitet wird²¹. Dies ist darauf zurückzuführen, dass auch bei der Verwendung von wasserfreien Rohstoffen ein Teil der Isocyanatfunktionen durch Nebenreaktionen verloren geht oder bei der parallel zum Kettenwachstum ablaufenden Phasenseparation in einer an Alkoholgruppen verarmten Phase eingeschlossen wird. Daher wurde für die ersten Untersuchungen der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen das stöchiometrische

Verhältnis ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$) von 1,02 -1,12 variiert. In der nachfolgenden Tabelle sind die Rezepturen für die hergestellten Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren aufgeführt.

Tab. 5.1: Rezepturen der synthetisierten Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren

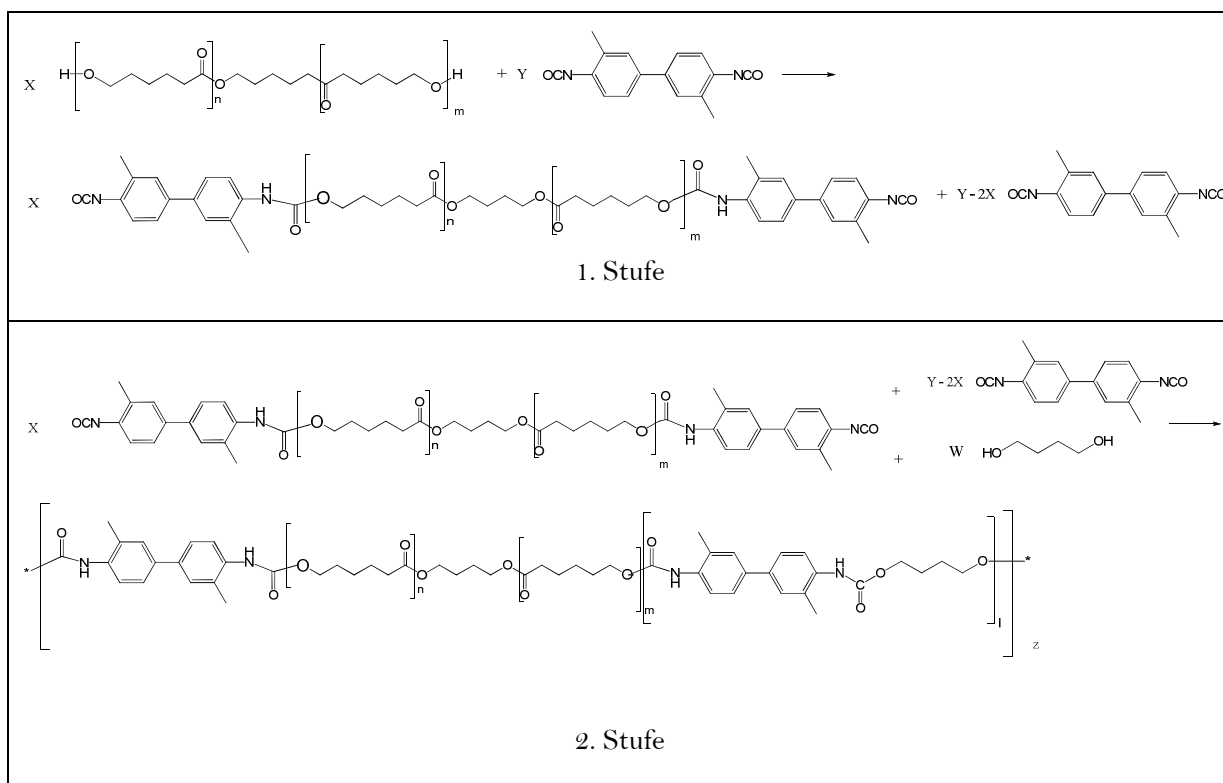
| $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ | 1,02 | | 1,04 | | 1,06 | | 1,12 | |
|--|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-------------|------|
| Einwaage bezogen auf 1000g Polycaprolacton ($M_w = 2000\text{g/mol}$) | Einwaage | | Einwaage | | Einwaage | | Einwaage | |
| | g | mol | g | mol | g | mol | g | mol |
| TODI | 550 | 2,08 | 550 | 2,08 | 550 | 2,08 | 550 | 2,08 |
| Polycaprolacton | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 |
| 1,4-Butandiol | 138 | 1,53 | 136 | 1,51 | 132 | 1,47 | 122 | 1,36 |
| Gewichtsanteil Polyurethanphase / Gew. % | 40,8 | | 40,7 | | 40,5 | | 40,2 | |
| Abgeschätzter Volumenanteil Polyurethanphase / Vol. % (über Dichte der Rohstoffe) | 38,8 | | 38,8 | | 38,6 | | 38,2 | |

5.2.2 Synthese im Zweistufen-Verfahren

Für die Synthesestrategie in dieser Arbeit wurde angenommen, dass gleichmäßig aufgebaute Multiblockcopolymeren eindeutiger zu bestimmende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufweisen. Es wurde deshalb auf Multiblockcopolymere zurückgegriffen, die eine möglichst einheitliche Segmentlänge entlang des Moleküls und innerhalb der Gesamtheit der Moleküle besitzen. Das Polycaprolactondiol hat ein wesentlich höheres Molekulargewicht als das 1,4-Butandiol. Daher ist es möglich, dass die OH-Funktionen des Polycaprolactondiolis aufgrund sterischer Hinderung eine geringere Reaktivität bezüglich des Diisocyanats haben könnten als die des 1,4-Butandiolis. In einem Einstufen-Verfahren, bei dem Polycaprolactondiol, 1,4-Butandiol und TODI gleichzeitig miteinander zur Reaktion gebracht werden, würde bei einer höheren Reaktivität der OH-Funktionen des 1,4-Butandiolis gegenüber den OH-Funktionen des Polycaprolactons das 1,4-Butandiol bevorzugt mit dem TODI reagieren. Dies hätte schließlich zur Folge, dass zu Beginn der Umsetzung lange Hartsegmentblöcke entstehen. Erst wenn der Großteil des 1,4-Butandiolis mit dem im Überschuss vorhandenen Diisocyanat abreagiert hätte, würde auch Polycaprolactondiol nennenswert in das

Makromolekül mit eingebaut. Dadurch entstünde eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung der Hartsegmentblöcke. Aufgrund der sich im Verlauf der Umsetzung ändernden relativen Zusammensetzung der drei Komponenten würden zu einem späteren Zeitpunkt der Umsetzung mehrere Polycaprolactondiole über Diisocyanat direkt verknüpft. Diese Urethanverknüpfung hätte eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung der Weichsegmentblöcke zur Folge. Das Ergebnis wäre eine sehr uneinheitliche Multiblockstruktur der TPUs.

Um einem solchen Reaktionsverlauf vorzubeugen, wurden die Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren in einem Zweistufen-Verfahren synthetisiert, das in Schema 5.3 dargestellt ist.



Schema 5.3: Zweistufen-Verfahren zur Synthese von TODI-TPUs

In der ersten Stufe wird das Polycaprolactondiol mit dem im Überschuss vorhandenen TODI umgesetzt. Durch den Überschuss an TODI soll verhindert werden, dass zwei oder mehrere Polycaprolactondiolmoleküle direkt über ein TODI miteinander verknüpft werden. Bei der 1. Stufe ist es wichtig, dass die Temperatur nicht zu hoch und die Reaktionszeit nicht zu lang gewählt werden. Es muss zum Einen sichergestellt werden, dass die Additionsreaktion des Polycaprolactondiole mit dem Diisocyanat vollständig abgelaufen ist. Zum Anderen muss die Bildung von Allophanatgruppen verhindert werden. Da in der 1. Stufe das Diisocyanat im hohen Überschuss vorhanden ist, ist die Bildung von Allophanaten bei zu hoher Temperatur sehr

wahrscheinlich. Das Entstehen von Allophanatfunktionen würde zu verzweigten Multiblock-copolymerstrukturen führen, die unerwünscht sind.

In der zweiten Stufe wird das 1,4-Butandiol zugegeben. Nun können sich mit dem restlichen TODI Hartsegmente bilden. Die TODI-terminierten Polycaprolactondioleinheiten können über die freien Isocyanat-Funktionen mit den Hartsegmentblöcken verbunden werden, und es entstehen die Multiblockstrukturen. Bei der 2. Stufe ist wichtig, dass das 1,4-Butandiol schnell homogen im Reaktionsgefäß verteilt wird, da die Reaktion sehr schnell ist und es zu einer raschen Viskositätssteigerung kommt, die in einer Verfestigung des Reaktorinhalts endet. Um das synthetisierte TPU weiterverarbeiten zu können, muss der Reaktorinhalt nach der Homogenisierung und vor dem Erreichen einer zu hohen Viskosität in eine handhabbare Form gebracht werden. Hierzu hat es sich bewährt, das Reaktionsgemisch nach dem Homogenisieren des 1,4-Butandiols in eine beheizte Wanne zu gießen, in der das Material zu einer Platte erstarren kann. Mit diesem Verfahren sollte auch verhindert werden, dass sich aufgrund der hohen Reaktionswärme in der 2. Stufe der Reaktorinhalt zu stark und unkontrolliert erwärmt. Bei hohen Temperaturen können unerwünschte Nebenreaktionen wie Allophanatbildung und Kettenspaltung der Polycaprolacton-segmente stattfinden.

Im Folgenden wird die Synthese der TODI-TPUs etwas detaillierter beschrieben:

In einem Reaktionsgefäß wird das Polyol vorgelegt und unter Rühren auf 130°C erhitzt. Das Diisocyanat wird als Pulver/Schuppen beigegeben (1. Stufe). Nachdem die Temperatur auf etwa 95°C abgesunken ist, steigt diese wieder und die Heizplatte wird so eingestellt, dass nach 15min wieder eine Temperatur von ca. 130°C erreicht wird.

Nach weiteren 25min wird das 1,4-Butandiol zugegeben (2.Stufe). Die Rührzeit beträgt 60s. Danach wird das noch flüssige Reaktionsgemisch auf einen Heiztisch, der auf 120°C temperiert ist, in eine Teflon verkleidete Wanne geleert. Es bildet sich eine Schicht von ca. 2cm Höhe aus. Da die Reaktion auf der Heizplatte ohne aufgezwungene Scherströmung erfolgt, können die Phasenseparation und das Kristallisieren der Hartsegmentphase ungestört stattfinden. Des Weiteren kann die TPU-Platte, die sich über diesen Weg bildet, besser weiterverarbeitet werden.

Der Temperaturverlauf der 1. Stufe wurde manuell über ein Einstechthermometer kontrolliert. Für die 2. Stufe wurde eine kontinuierliche Temperaturaufzeichnung mittels Infrarotsensor gewählt. In Abb. 5.1 sind die Temperaturaufzeichnungen der TODI-TPUs mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen von Isocyanat- zu Alkoholfunktionen abgebildet. Die Kurven laufen quasi deckungsgleich. Dies zeigt, dass die Reaktionsbedingungen für alle Proben vergleichbar sind und dass somit eine zusätzliche Beeinflussung der Molekülstruktur und der Morphologie aufgrund unterschiedlicher Reaktionsführung ausgeschlossen werden kann.

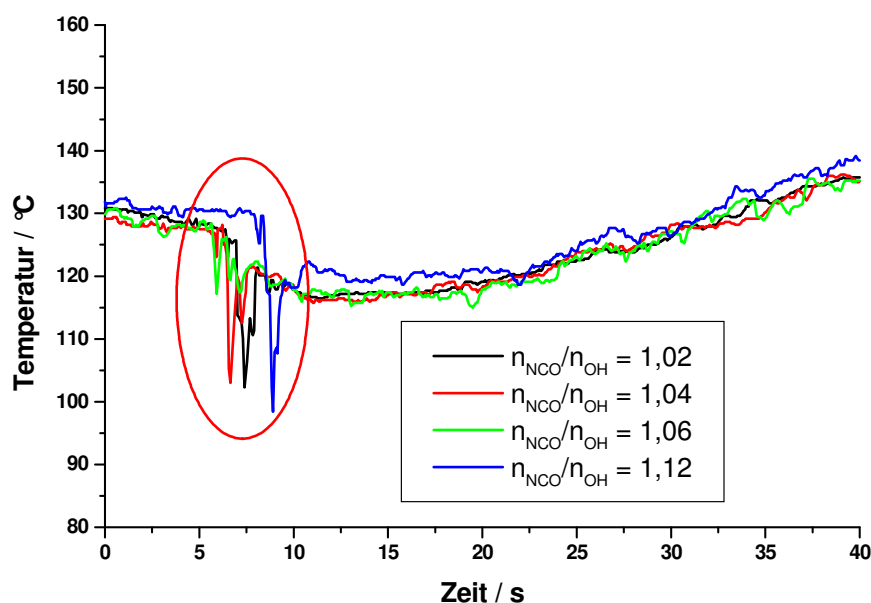


Abb. 5.1: Gemessene Oberflächentemperatur der Reaktionsmasse bei der 2. Stufe für Ansätze mit unterschiedlichem Verhältnis von Isocyanatfunktionen und Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$; rote Markierung = Zugabe von kaltem 1,4-Butandiol

Nach einer Lagerzeit von 45 min auf dem Heiztisch wird die Polyurethangießplatte bei 110°C 24h im Heizschrank aufbewahrt. Vor der Lagerung im Heizschrank ist die Polyurethangießplatte noch sehr brüchig, was auf ein geringes Molekulargewicht der TPUs zurückzuführen ist. Im Heizschrank läuft die Reaktion der 2. Stufe vollständig ab und die Polyurethangießplatte bekommt eine hohe Festigkeit.

5.3 Charakterisierung

Zur Ursachenbestimmung für die besonderen Eigenschaften der TODI/1,4-Butandiol-TPUs wurden die synthetisierten Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren (TODI-TPU) bezüglich ihrer Struktur und Morphologie charakterisiert.

Aussagen über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung konnten von den hergestellten Polyurethangießplatten nicht gemacht werden, da diese in THF, NMP oder Mischungen dieser Lösungsmittel bei Temperaturen bis zu 50°C nicht löslich waren. Somit konnte keine GPC-Messung durchgeführt werden. Auf aggressivere Bedingungen wurde verzichtet, da eine Veränderung der molekularen Struktur durch Bindungsspaltung oder Umlagerung hierbei nicht ausgeschlossen werden konnte, und somit das Ergebnis der Messung verfälscht sein könnte.

5.3.1 Mikroskopische und nanoskopische Struktur

Bei der Herstellung der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten auf der Heizplatte zeigte sich nach ca. 2-3 Minuten eine einsetzende Trübung der Reaktionsmischung. Aus der transparenten flüssigen Reaktionsmischung entstand erst eine weiße viskose Paste und kurze Zeit später eine feste Platte. Die fertige Gießplatte war danach über den gesamten Querschnitt weiß. Dieses Phänomen wurde für jedes untersuchte stöchiometrische Verhältnis beobachtet und weist auf eine durchgängige Phasenseparation und eventuell auch auf eine Kristallisation hin. Die Polarisationsmikroskopaufnahme eines Dünnschnitts, wie sie beispielhaft für eine TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte mit dem Verhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$ in Abb. 5.2 dargestellt ist, zeigt eine ausgeprägte Sphärolithstruktur. Diese Sphärolithstrukturen wurden auch bei TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten mit anderen Stoffmengenverhältnissen beobachtet.

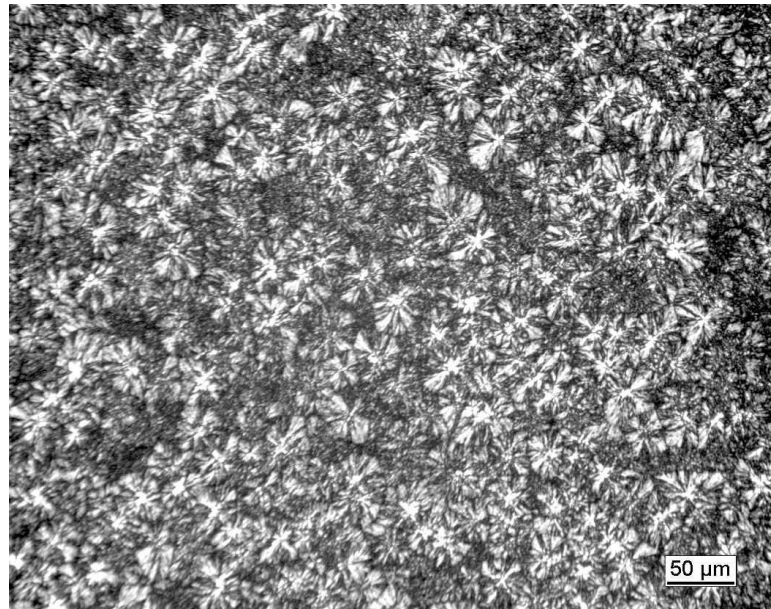


Abb. 5.2: Polarisationsmikroskopaufnahme eines Dünnschnitts von einer TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

Mit Hilfe der Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) kann bestimmt werden, in welchem Ausmaß sich kristalline Bereiche in einer Polymerprobe gebildet haben. Kristalline Strukturen führen zu definierten Peaks bei bestimmten Streuwinkeln. Amorphe Materialien oder Materialbereiche führen hingegen zu einem breiten Signal, dem sogenannten Halo¹¹⁵. In Abb. 5.3 ist zu erkennen, dass das

TODI-TPU einige ausgeprägte Röntgenreflexe zeigt. Dies lässt darauf schließen, dass die TODI-TPUs über eine deutlich geordnete und ausgeprägte kristalline Struktur verfügen.

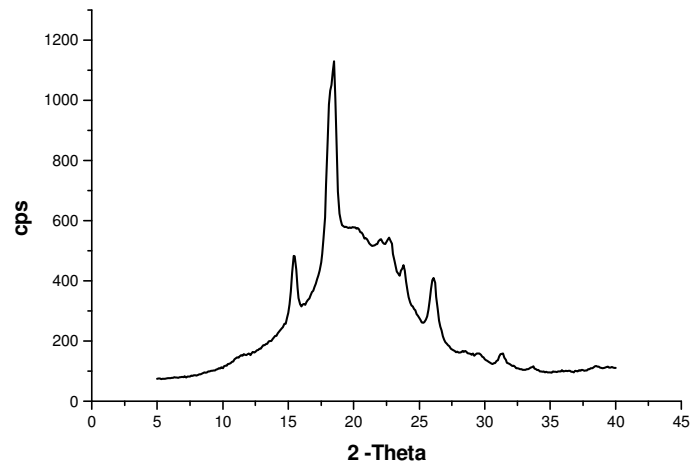


Abb. 5.3: WAXS-Kurven von einer TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

Die Form der WAXS-Kurve lässt weiterhin darauf schließen, dass es sich um eine Überlagerung von Röntgenreflexen einer kristallinen Struktur und eines breiten Halos einer amorphen Struktur handelt. Das gemessene Signal ist ein Summensignal aus Röntgenreflexen aus amorphen und aus kristallinen Materialbereichen. Die Intensitätsanteile der amorphen und der kristallinen Reflexe korrelieren mit den Volumenanteilen der amorphen und der kristallinen Materialbereiche in der gemessenen Probe. Die Intensitätsverteilung des Halosignals der amorphen Bereiche hat die Form einer Glockenkurve. In Abb. 5.4 wurde versucht, das Halosignal durch einlegen einer Glockenkurve abzuschätzen.

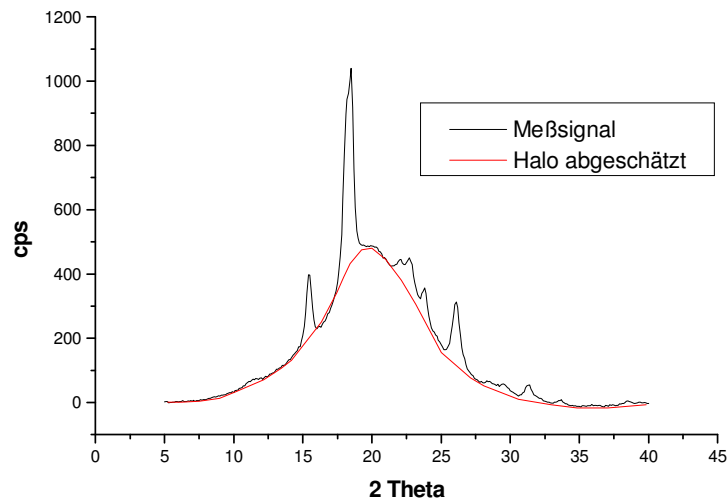


Abb. 5.4: Abschätzung der Fläche des amorphen Halos (rote Linie) bei einer WAXS-Kurve einer TODI-TPU-Granulatprobe durch Einlegen einer Glockenkurve für den Haloanteil des Signals

Die Differenzkurve der gemessenen WAXS-Kurve und der angenommenen Form und Intensität des amorphen Halos ergibt den Kurvenverlauf des Signalanteils, der auf den kristallinen Strukturen beruht. Diese Differenzkurve ist für die Gießplatte des TODI-TPUs in Abb. 5.5 dargestellt.

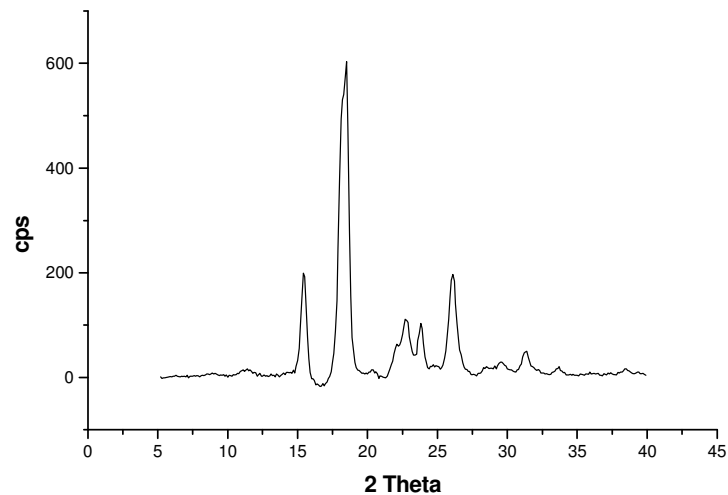


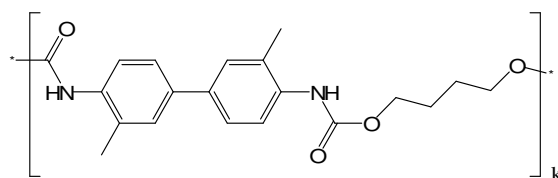
Abb. 5.5: Darstellung der Differenzkurve einer TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06. Der abgeschätzte Halo-Anteil wurde von der gemessenen WAXS-Kurve abgezogen.

Die Differenzkurve des TODI-TPUs zeigt ausgeprägte Röntgenreflexe mit konkretem Streuwinkel und einer guten Basislinie, was darauf schließen lässt, dass die Abschätzung des Halosignals bei den TODI-TPU-Proben angemessen war. Die Fläche unter der Differenzkurve beschreibt den kristallinen Anteil des WAXS-Signals. Die Fläche des Halosignals beschreibt den amorphen Anteil des WAXS-Signals. Über den Flächenanteil von kristallinem Signal bzw. Halosignal an der Fläche des Gesamtsignals, lässt sich der Volumenanteil von kristallinen Strukturen und amorphen Strukturen der Probe abschätzen. In Tab. 5.2 ist das Ergebnis dieser Abschätzung für eine TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte aufgeführt. Der kristalline Anteil, der aus der WAXS-Messung abgeschätzt wurde, beträgt ca. 20 %. Der Hartsegmentanteil, der sich aus der Synthesevorschrift ergibt, beträgt ca. 40 Vol.%. Somit liegen ca. 60 % der im TPU enthaltenen Hartsegmentstrukturen in einer kristallinen Form vor.

Tab. 5.2: Bestimmung des kristallinen Anteils aus den Flächen der WAXS-Signale einer TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06.

| Prüfkörper | Gießplatte |
|--|------------|
| Fläche gesamt | 5342 |
| Fläche Halo | 4150 |
| Differenz | 1192 |
| Kristalliner Anteil (WAXS) | ca. 20 % |
| Hartsegmentanteil aus Rezept (Volumen) | ca. 40 % |
| Anteil an kristallinen Hartsegmenten | ca. 60 % |

Im Folgenden sollen die mikroskopischen und die nanoskopischen Strukturen der TODI-TPUs sowie deren Bildung anhand der molekularen Struktur der Hartsegmente aus TODI und 1,4-Butandiol diskutiert werden. In Schema 5.4 ist das grundlegende Strukturelement der TODI-TPU-Hartsegmente dargestellt.



TODI-TPU

Schema 5.4: Strukturelement der Hartsegmente aus TODI und 1,4-Butandiol des TODI-TPUs

Der Aufbau des TODI-Moleküls lässt aufgrund der Direktverknüpfung von zwei Phenylgruppen in para-Stellung auf eine starre und stäbchenförmige Struktur schließen. Somit sollte das TODI-Molekül Struktureinheiten bilden können, die flüssigkristallines Verhalten zeigen. Im folgenden Abschnitt soll daher der flüssigkristalline Zustand kurz beschrieben werden.

Zwischen dem kristallinen Zustand, der durch dreidimensionale Positions- und Orientierungsfernordnung charakterisiert ist, und der isotropen Schmelze (Flüssigkeit), bei der keinerlei Fernordnung mehr auftritt, existieren bei manchen Stoffen auch Zwischenzustände, die sogenannten Mesophasen, die nur Orientierungsfernordnung und/oder ein- oder zweidimensionale Positionsfernordnung aufweisen, die sogenannten Flüssigkristalle (LC)^{116,117}. Der Übergang aus der kristallinen in die flüssigkristalline Phase kann bei lyotropen Flüssigkristallen durch Lösen oder bei thermotropen Flüssigkristallen durch Temperaturerhöhung erfolgen¹¹⁸⁻¹²⁰.

Die wichtigste Voraussetzung für flüssigkristallines Verhalten ist Formanisotropie der Moleküle, die sich meistens in einer scheiben- oder stabförmigen Struktur ausbildet. Für die stabförmigen Mesogene sind zwei wichtige flüssigkristalline Phasen in Abb. 5.6 dargestellt.

Dass Polyurethane flüssigkristallines Verhalten zeigen können, wurde bereits von verschiedenen Autoren beschrieben. So wurde über die Synthese und Eigenschaften von haupt- und seitenkettenflüssigkristallinen Polyurethanen von *Tanaka* und *Nakaya*¹²¹ und von *Padmavathy* und *Srinivasan*¹²² berichtet. Speziell das flüssigkristalline Verhalten von auf TODI basierenden Polyurethanen wurde von *Imura et al*¹²³ beschrieben. Aus den genannten Veröffentlichungen geht auch hervor, dass konkret das monomere Diol 1,4-Butandiol in der Kombination mit aromatischen bicyclischen Diisocyanaten die Ausbildung von stäbchenförmigen Strukturen fördert.

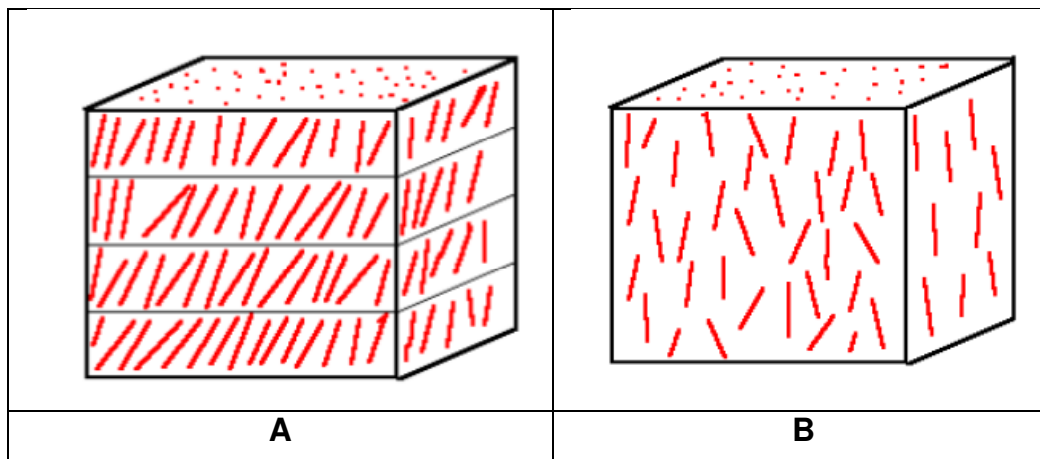


Abb. 5.6: Darstellung zweier flüssigkristalliner Phasen stäbchenförmiger Moleküle: A smektisch C, d.h. Orientierungs- und Positionsfernordnung; B nematisch, d.h. Richtungsfernordnung und keine Positionsfernordnung

Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass die Hartsegmente aus TODI und 1,4-Butandiol im hier betrachteten System eine flüssigkristalline Phase bilden. Die Ausbildung flüssigkristalliner Ordnung der Hartsegmente während des Herstellungsprozesses der Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren ist daher vermutlich der Grund für die überaus ausgeprägte kristalline Struktur und sphärolitische Überstruktur, die mit der WAXS und mit dem Polarisationsmikroskop beobachtet wurde:

Beim zweistufigen Herstellungsverfahren von Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren bilden sich während der 2. Stufe im Reaktionsgemisch die relevanten Hartsegmentblöcke aus TODI und 1,4-Butandiol. Diese wachsen auf den Polycaprolactonblöcken auf oder bilden sich frei im Reaktionsgemisch. Ab einem kritischen Molekulargewicht der Polyurethanblöcke werden diese unverträglich mit den Polycaprolactonblöcken und separieren in einer Zweiphasenstruktur. Mit zunehmendem Molekulargewicht der Hartsegmentblöcke aus TODI und 1,4-Butandiol wird auch die Tendenz zur Bildung von flüssigkristallinen Phasen immer stärker. Sobald sich somit aufgrund des Überschreitens des kritischen Molekulargewichts der Hartphase oder des Abkühlens der Schmelze auf Temperaturen unterhalb der kritischen Löslichkeitstemperatur eine Zweiphasenstruktur aus Hartsegmentphase und Polycaprolactonweichsegmentphase bildet, ist davon auszugehen, dass sich in der Hartsegmentphase eine thermotrope flüssigkristalline Phase ausbildet. Grundsätzlich könnte sich auch bereits eine lyotrop-flüssigkristalline Phase bilden, wenn das kritische Molekulargewicht der Phasenseparation noch nicht erreicht ist und die kurzen Hartsegmente noch in der polycaprolactonreichen Phase gelöst sind. Durch die flüssigkristalline Ordnung der Hartsegmentphase im noch fluiden Reaktionsgemisch bzw. in der Schmelze wird eine besonders ausgeprägte Orientierung der Hartsegmentstrukturen ausgebildet, die beim Abkühlen der

Schmelze die Ausbildung von geordneten Kristalliten initiieren kann. Dies erklärt, warum sich die auf TODI basierenden TPUs durch eine ausgeprägte Sphärolithstruktur auszeichnen.

5.3.2 Morphologie und thermisches Verhalten

Da kein Unterschied in den Sphärolithstrukturen der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ erkennbar war, stellte sich die Frage, ob das Verhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ die Phasenseparation, die Ausbildung von flüssigkristallinen Strukturen oder die Hartsegmenteschmelzbereiche beeinflusst. Hierzu wurden an den TODI-TPU-Gießplatten, die mit unterschiedlichen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ -Verhältnissen hergestellt waren, DSC-Messungen durchgeführt (Abb. 5.7). Zur Auswertung der DSC-Ergebnisse wurde jeweils nur die erste Aufheizphase der Meßkurve verwendet, da diese Kurve das thermische Verhalten und damit die Morphologie der unmittelbar nach der Synthese vorliegenden Probe zeigt. Ein Abkühlen von 300°C auf -100°C und ein erneutes Aufheizen auf 300°C zeigte bei der verwendeten Heizrate von 10K/min keine Rekristallisation und damit auch kein erneutes Aufschmelzen.

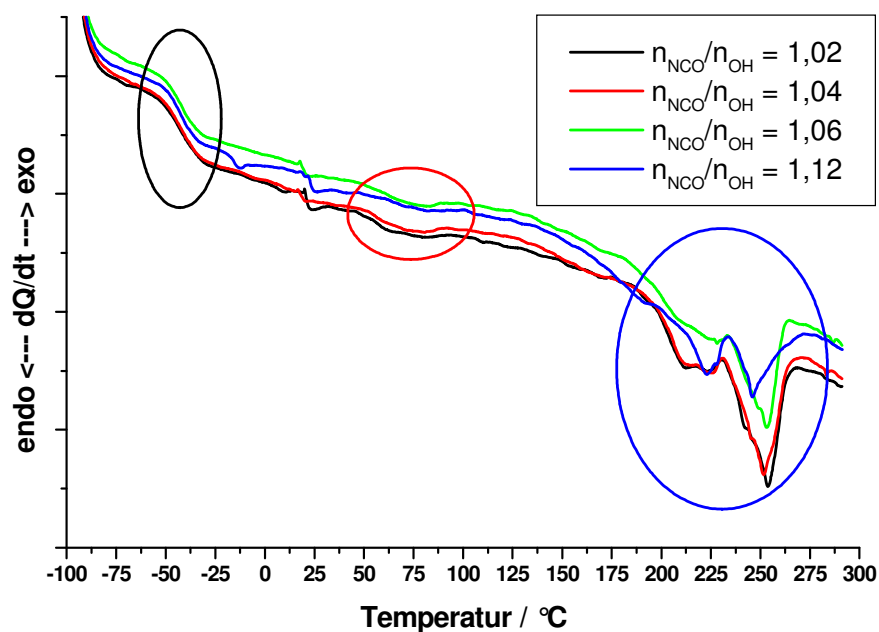


Abb. 5.7: DSC-Kurven des ersten Aufheizens von TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ bei einer Heizrate von 10 K/min

Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass der Abkühlprozess für eine hinreichende Kristallisation zu schnell war, zum anderen aber auch auf eine schon einsetzende thermische Zersetzung der Probe. Des Weiteren war die maximale Temperatur des Aufheizvorgangs weit über dem Schmelzbereich der Hartsegmente. Bei einer maximalen Temperatur, die näher an der Schmelztemperatur der Hartsegmente gelegen hätte, wäre wahrscheinlich eine Rekristallisation beobachtet worden. Man kann drei interessante Bereiche in den DSC-Kurven erkennen: Zwischen -35°C und -50°C (Abb. 5.7 schwarzer Kreis) ist eine ausgeprägte Stufe in der DSC-Kurve zu erkennen, was auf einen Glasübergangsbereich schließen lässt. Bei den untersuchten Polycaprolactondiol/TODI/1,4-Butandiol-Mutliblockcopolymeren sollte hier der Glasübergangsbereich (T_g) der Weichphase, also des Polycaprolactons, liegen¹²⁴⁻¹²⁶. Über den Vergleich der Glasübergangstemperatur der Polycaprolactondomänen der phasenseparierten TPUs mit der Glasübergangstemperatur eines reinen Polycaprolactons kann dies bestätigt werden. Weiterhin kann das Ausmaß der Phasenseparation über den Vergleich der Glasübergangstemperatur der Polycaprolactondomänen der phasenseparierten TPUs mit der Glasübergangstemperatur eines reinen Polycaprolactons bewertet werden¹²⁷. Je näher der T_g des TPUs am T_g des reinen Polycaprolactons liegt, umso besser sind die Weich- und die Hartphase separiert.

Die Glasübergangstemperatur des reinen Polycaprolactons liegt bei -54°C , der gemessene T_g der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatte liegt bei ca. -45°C . Dies bedeutet, dass die Polycaprolactonphase der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten nicht rein vorliegen. Die T_g -Erhöhung kann durch gelöste kurze TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente oder durch eingebautes Diisocyanat als Verknüpfungselement von zwei Polycaprolactondioleinheiten zustande kommen. Theoretisch wäre es möglich, die Phasenseparation anhand der T_g -Verschiebung quantitativ zu beschreiben. Dies könnte nach *Gordon, Tayler* oder *Fox, Flory* geschehen^{128,129}. Hierzu müsste aber auch die Glasübergangstemperatur der reinen amorphen TODI/1,4-Butandiolphase bekannt sein. Diese ist jedoch nicht in der Literatur erwähnt. Der Versuch, ein rein auf TODI und 1,4-Butandiol basierendes Polymer aus der Masse zu synthetisieren, scheiterte an der starken Exothermie der Reaktion, die zu einer sehr starken Temperaturerhöhung und zur thermischen Zersetzung führte. Auf eine Herstellung des nur auf TODI und 1,4-Butandiol basierenden Polymers aus Lösung wurde in dieser Arbeit verzichtet. Für die Lösung der Aufgabenstellung dieser Arbeit war es ausreichend, die Glasübergangsbereiche vergleichend zu bewerten.

Zwischen 60°C und 70°C (Abb. 5.7 c) kann man bei allen untersuchten Proben weiterhin einen enthalpisch schwachen, stark verbreiterten Schmelzbereich erkennen. Dieser liegt in einem Temperaturbereich, in dem der kristalline Anteil des reinen Polycaprolactons schmilzt (60°C). Daher ist anzunehmen, dass es sich um kristalline Strukturen in der Polycaprolactonphase handelt. Diese könnten ebenfalls Ursache des etwas erhöhten Glasübergangsbereichs der Weichphase sein.

Im Bereich zwischen 200°C und 275°C ist schließlich der Schmelzbereich der Hartsegmente zu erkennen. Es scheint, dass die TODI/1,4-Butandiol-Blöcke in zwei unterschiedlichen Morphologien

mit unterschiedlichen Schmelzpunkten kristallisieren. Das Aufschmelzen findet des Weiteren über einen breiten Temperaturbereich statt, was auf eine breite Größenverteilung der Kristallite schließen lässt: Kleine Kristallite besitzen generell geringere Schmelztemperaturen als große Kristallite. Es ist in Abb. 5.7 weiterhin deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der Peakgrößen der beiden beobachteten Schmelzbereiche vom Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ beeinflusst wird. Beim Verhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,02 bis 1,06 ist der Schmelzpeak bei 250°C deutlich ausgeprägter als der Schmelzpeak bei 225°C. Bei einem Verhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,12 sind beide Schmelzpeaks fast gleich groß. Das bedeutet, dass die Ausbildung der Kristallstruktur mit der höheren Schmelztemperatur bei nur geringem Diisocyanatüberschuss bevorzugt und bei höherem Diisocyanatüberschuss behindert ist. Dieses Verhalten könnte einerseits auf die Länge der Hartsegmente, andererseits auch auf unterschiedliche Unterstützung der Kristallitbildung durch flüssigkristalline Strukturen in der Schmelze zurückgeführt werden. Hinzu kommt, dass mit zunehmendem Diisocyanatüberschuss die Bildung von Allophanatstrukturen in der Hartsegmentphase zunimmt. Diese Allophanatstrukturen stören nicht nur die eigentliche Kristallisation der Hartsegmentphase, sondern behindern auch die Ausbildung der flüssigkristallinen Strukturen, die die Kristallisation in hochgeordnete Strukturen begünstigt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich Polycaprolacton/TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, durch eine hoch kristalline Struktur der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmentphasen auszeichnen und zu einer ausgeprägten Sphärolithstruktur führen. Es stellt sich hier jedoch insbesondere mit Blick auf die Aufgabenstellung dieser Arbeit die Frage, wie sich die mikroskopischen Größen wie Molekülstruktur und Morphologie der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethane auf die makroskopischen Größen wie mechanische Festigkeit, dynamisches Verhalten und Verschleißverhalten von spritzgegossenen Bauteilen, wie z. B. Nutringen, auswirken. Daher war es notwendig, diese Zusammenhänge zusätzlich an spritzgegossenen Proben zu untersuchen. Hierbei musste auch erforscht werden, welchen Einfluss die thermische und die mechanische Belastung des Spritzgießprozesses auf die Molekülstruktur und die Morphologie der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethane haben und wie sich die so erhaltenen Produkte von Seiten der Morphologie von den thermisch und mechanisch unbehandelten Materialien unterscheiden.

5.4 Herstellung von spritzgegossenen Prüfkörpern

Um die synthetisierten Polyurethangießplatten im Spritzgießprozess weiterverarbeiten zu können, musste aus den Gießplatten Granulat hergestellt werden. Dies geschah mit Hilfe einer Schneidmühle. Hierzu wurden die Polyurethangießplatten grob vorzerkleinert und bei Raumtemperatur in einer Schneidmühle zu ca. 5x5x5mm großem Granulat zerkleinert.

Die Prüfkörper für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden im Spritzgießverfahren

hergestellt. Die Prüfkörper bestanden aus einer 2mm dicken Platte und einer 6mm dicken Platte (Abb. 5.8).

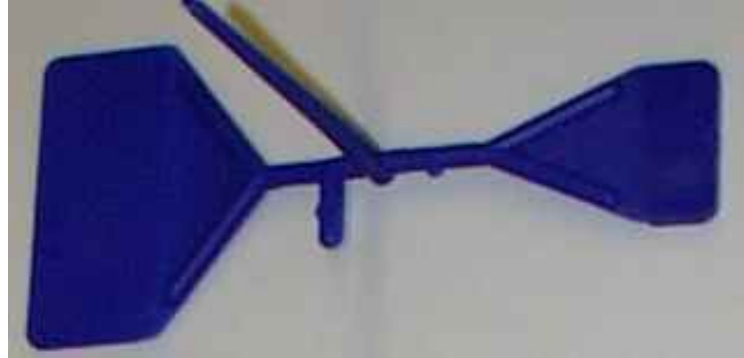


Abb. 5.8: Spritzgegossener Prüfkörper eines blau eingefärbten TPUs, wie er auch zur Charakterisierung von spritzgegossenen Proben dieser Arbeit verwendet wurde.

Vor der Verarbeitung im Spritzgießprozess wurde das Granulat 3h bei 80°C im Umluftofen getrocknet. Hierdurch sollte verhindert werden, dass auf dem Granulat angelagertes Wasser während der thermischen Aufarbeitung zu einem Molekulargewichtsabbau durch Hydrolyse der Polycaprolactonblöcke führte. Die Verarbeitung erfolgte auf einer Spritzgießmaschine vom Typ Arburg *Allrounder 270/320 C*. Durch Variation der Temperatur und der Drehzahl der Förderschnecke der Spritzgießmaschine sowie durch Variation der Prüfkörperwerkzeugtemperatur wurden die optimalen Prozessparameter bestimmt. Optimiert wurde bezüglich der Werkzeugausformung, des Austriebs und der Entformzeit. Hierdurch wurde insbesondere sichergestellt, dass beim Spritzgießprozess die Werkzeugform vollständig gefüllt wird und keine Hohlräume enthält.

Folgende Prozessparameter wurden letztlich erarbeitet und bei der Verarbeitung der TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ im Spritzguss eingestellt:

- Schneckentemperatur 216°C
- Schneckendrehzahl 20 U/min
- Werkzeugtemperatur 40°C
- Entformzeit 30s

Die spritzgegossenen Prüfkörper wurden zum Teil nach der Herstellung 24h bei 110°C nachgeheizt. Hierdurch sollte eine möglichst weitgehende Kristallisation erreicht werden. Ein anderer Teil der Prüfkörper wurde nicht nachgeheizt, um den tatsächlichen Einfluss des in der Praxis üblichen

Nachheizen (Temperns) auf z.B. Morphologie und thermisches Verhalten zu analysieren. Vor der eigentlichen Charakterisierung der so hergestellten TODI/1,4-Butandiol-Polyurethanspritzgussplatten wurde stets eine Lagerzeit von 14 Tagen bei Raumtemperatur eingehalten.

5.5 Charakterisierung der spritzgegossenen Prüfkörper

An den spritzgegossenen Prüfkörpern sollte bestimmt werden, wie sich die Molekülstruktur und die Morphologie, die während der Synthese zunächst entstanden war, bei der Verarbeitung im Spritzgießprozess verändert.

Im Folgenden wird die Charakterisierung der spritzgegossenen Materialien beschrieben. Mit Hilfe von WAXS-Messungen an spritzgegossenen TODI-TPU Proben wurde untersucht, wie die kristalline Struktur durch den Verarbeitungsprozess verändert wird. In Abb. 5.9 sind die WAXS-Kurven von zwei Spritzgussplatten, die mit den gleichen Prozessparametern im Spritzgießprozess hergestellt wurden, zusammen mit der WAXS-Kurve der zugrundeliegenden Gießplatte dargestellt.

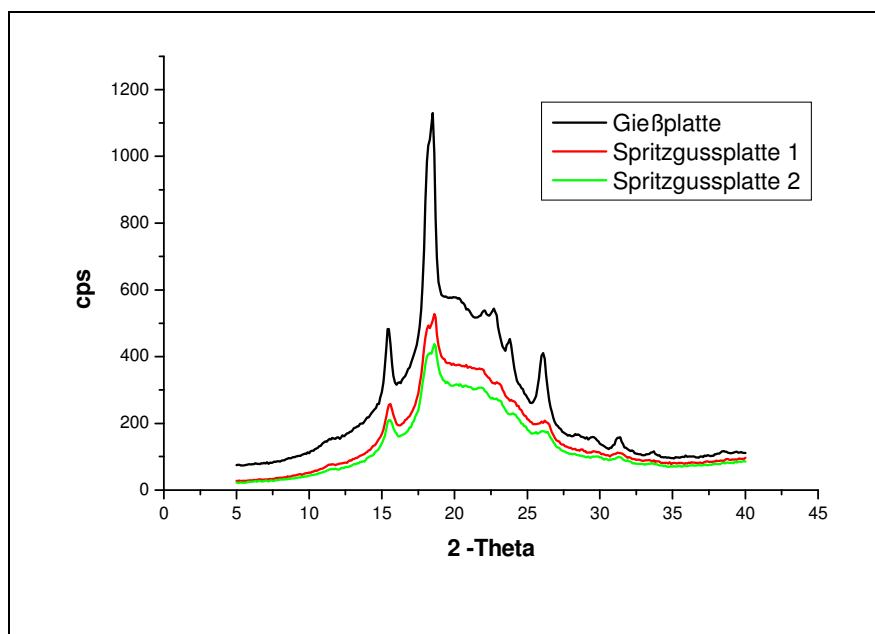


Abb. 5.9: Vergleich der WAXS-Kurven von TODI-TPU-Gießplatten mit TODI-Spritzgussplatten, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

In Abb. 5.9 ist zum einen zu erkennen, dass sich die WAXS-Kurven der beiden Spritzgussplatten kaum unterscheiden. Bei der Gießplatte scheinen die Reflexe, die auf kristalline Strukturen schließen lassen, stärker ausgeprägt zu sein. Die Lage der Peaks hat sich aber durch den Spritzgießprozess nicht geändert, was darauf schließen lässt, dass die Kristallstruktur der Kristallite der Gießplatte mit der Kristallstruktur der Kristallite in den Spritzgussplatten identisch ist.

Die Ergebnisse der Abschätzung des amorphen Materialanteils anhand des Flächenverhältnisses des amorphen Halos zur Gesamtfläche und der daraus folgenden Abschätzung des kristallinen Anteils sind in Tab. 5.3 dargestellt.

Tab. 5.3 Bestimmung des kristallinen Anteils aus den Flächen der WAXS-Signale von Gießplatten und Spritzgussplatten, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

| Prüfkörper | Gießplatte | Spritzgussplatte 1 | Spritzgussplatte 2 |
|---|------------|--------------------|--------------------|
| Fläche gesamt | 5342 | 3394 | 2750 |
| Fläche Halo | 4150 | 2770 | 2281 |
| Differenz | 1192 | 624 | 469 |
| Kristalliner Anteil (WAXS) | 22% | 18% | 17% |
| Hartsegmentanteil aus Rezept (Volumen) | 38% | 38% | 38% |
| Anteil an kristallinen Hartsegmenten | 58 | 47 | 47 |

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich der kristalline Anteil der spritzgegossenen Proben nur minimal von dem der Gießplatte unterscheidet. Es stellt sich nun die Frage, welchen Einfluss der thermische Verarbeitungsschritt auf die Sphärolithstruktur und auf das thermische Verhalten hat. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Dünnschnitte von Gießplatten, von ungetemperten und von getemperten Spritzgussplatten gemacht und mit dem Polarisationsmikroskop auf ihre Sphärolithstruktur untersucht. Abb. 5.10 zeigt exemplarisch die Polarisationsmikroskopaufnahmen von Gießplatten sowie von ungetemperten und getemperten Spritzgussplatten eines TODI-TPUs, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass sich die Sphärolithstruktur der Gießplatte (Granulat) trotz nominell fast gleichem Kristallisationsgrad (WAXS) deutlich von der Sphärolithstruktur der Spritzgussplatten unterscheidet. Die Sphärolithe der Spritzgussplatten sind nicht mehr ineinander verwachsen, sondern liegen als einzelne separierte Strukturen vor. Die Anzahl der Sphärolithe ist aber auch bei den spritzgegossenen Prüfkörpern sehr hoch. Allerdings sind deren Größen offenbar breiter verteilt und der Abstand zwischen den Sphärolithen scheint bis zu einigen Mikrometern zu betragen.

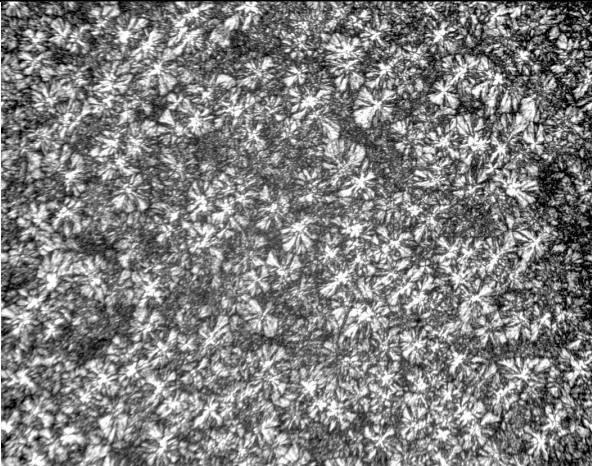
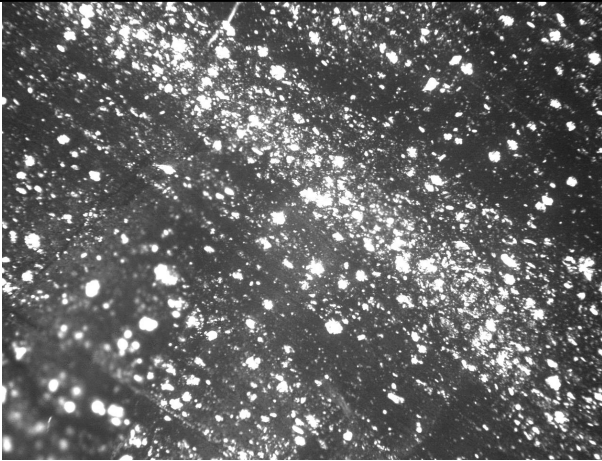
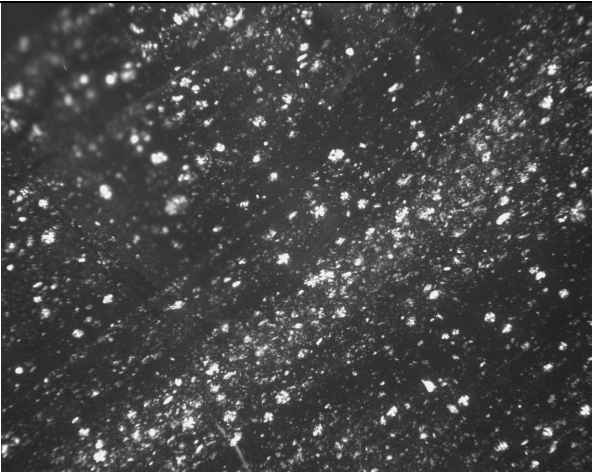
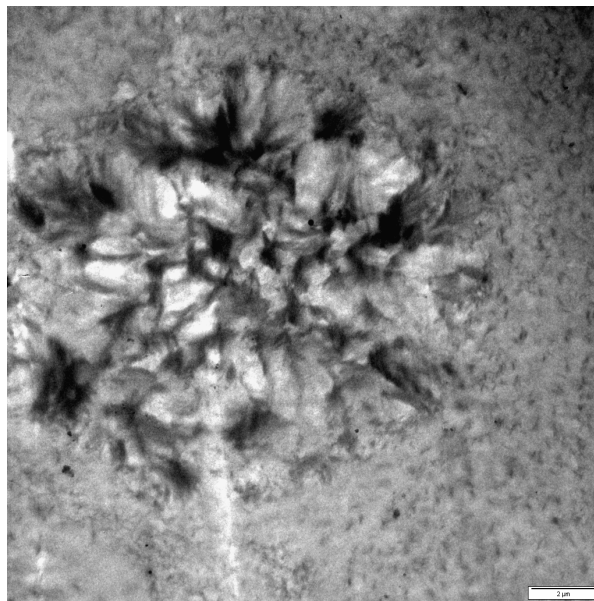
| | | |
|---------------------------------|--|--|
| | TODI-TPU ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$) | |
| Gießplatte / Granulat | |  |
| Spritzgussplatte ungetempert | |  |
| Spritzgussplatte getempert | |  |

Abb. 5.10: Polarisationsmikroskopaufnahmen von Dünnschnitten aus TODI-TPU-Gießplatten (Granulat) und daraus hergestellten Spritzgussplatten mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

Da sich andererseits der Anteil der kristallinen Phase in der Gießplatte und in der Spritzgussplatte nach WAXS-Analyse nicht wesentlich unterscheidet, müssen sich zwischen den einzelnen erkennbaren Sphärolithen auch weitere kristalline Hartsegmentphasen-Bereiche befinden. Um dies untersuchen zu können, wurden im Transmissionselektronenmikroskop Aufnahmen von mit RuO_4 kontrastierten Dünnschnitten einer ungetemperten TODI-TPU-Spritzgussplatte gemacht (Abb. 5.11). Da RuO_4 sich aromatische Systeme anlagert und diese im Transmissionselektronenmikroskop dunkel erscheinen lässt, werden bei den Caprolactondiol/TODI/1,4-Butandiol-TPUs die Aromate enthaltenden Hartsegmente dunkel dargestellt. Damit ist zu erwarten, dass die einzelnen Phasen und die kristallinen Strukturen der Hartsegmente im TEM sichtbar werden.



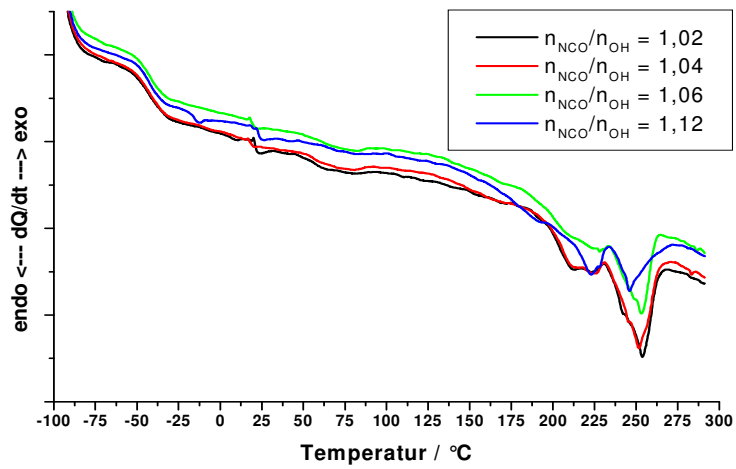
b

Abb. 5.11: TEM-Aufnahmen einer TODI-TPU-Spritzgussplatte kontrastiert mit RuO_4 . Die Aromaten enthaltenden Hartsegmente erscheinen dunkel, die aromatenfreien Weichsegmente hell.

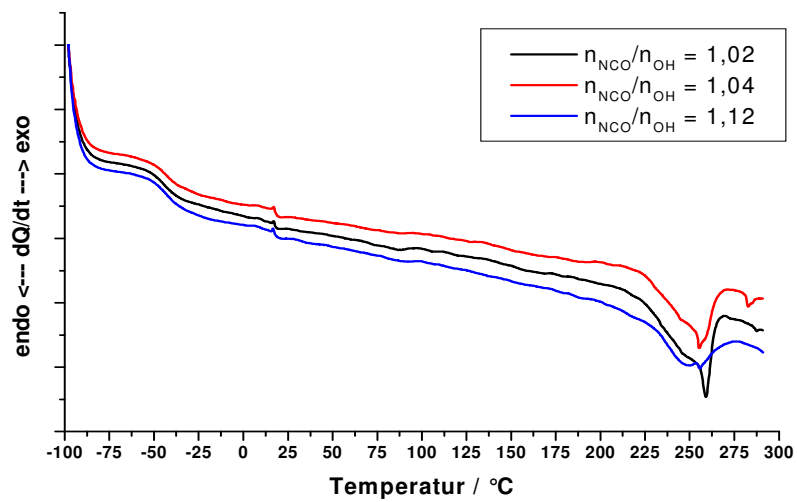
Abb. 5.11 zeigt als dunkle Bereiche die Hartsegmentphasen und als helle Bereiche die Weichsegmentphasen. Es ist deutlich erkennbar, dass neben der Sphärolithstruktur (Größenordnung von 10-15 μm) auch separierte Hartphasendomänen (Größenordnung 100-200nm) in einer Weichsegmentmatrix vorhanden sind. Damit ist klar geworden, dass durch einen thermischen Verarbeitungsschritt wie das Spritzgießen der Anteil der kristallisierten Hartsegmente unter günstigen Bedingungen nur geringfügig beeinflusst wird. Die Ausbildung der kristallinen

Überstrukturen (Sphärolithe) wird durch den Spritzgießprozess jedoch stärker behindert. Dies führt zur vermehrten Ausbildung von fein verteilten kristallinen Hartsegmentphasen.

Um im nächsten Schritt auch den Einfluss des Spritzgießprozesses auf das thermische Verhalten und die Morphologie von TODI/1,4-Butandiol-TPUs, die mit verschiedenen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ hergestellt worden waren, bestimmen zu können, wurden zusätzlich DSC-Messungen an den spritzgegossenen Proben durchgeführt. Um zusätzlich auch den Einfluss des Temperschriffs nach dem Spritzgießprozess auf die Morphologie und das thermische Verhalten untersuchen zu können, wurden DSC-Messungen sowohl von getemperten als auch von ungetemperten Proben vorgenommen und die DSC-Ergebnisse von den spritzgegossenen Prüfkörpern mit den DSC-Ergebnissen der zugehörigen Gießplatten verglichen (siehe Abb. 5.12). Beim Vergleich der DSC-Kurven von Gießplatten aus TODI/1,4-Butandiol-TPUs mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$, (Abb. 5.12 A) mit den DSC-Kurven der zugehörigen ungetemperten Spritzgussproben (Abb. 5.12 B) ist ein Einfluss des Spritzgießprozesses auf das thermische Verhalten zu erkennen. In Abb. 5.13 sind nochmals exemplarisch die DSC-Kurven einer Granulatprobe, einer ungetemperten und einer getemperten Spritzgussprobe von einem TODI/1,4-Butandiol-TPU, hergestellt mit dem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,02$, vergleichend dargestellt.



A



B

Abb. 5.12: Vergleich der DSC-Kurven von TODI-TPUs, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen von 1,02, 1,04 und 1,12 vor dem Spritzgießprozess (Granulat/Gießplatte) (A) und nach dem Spritzgießprozess (B).

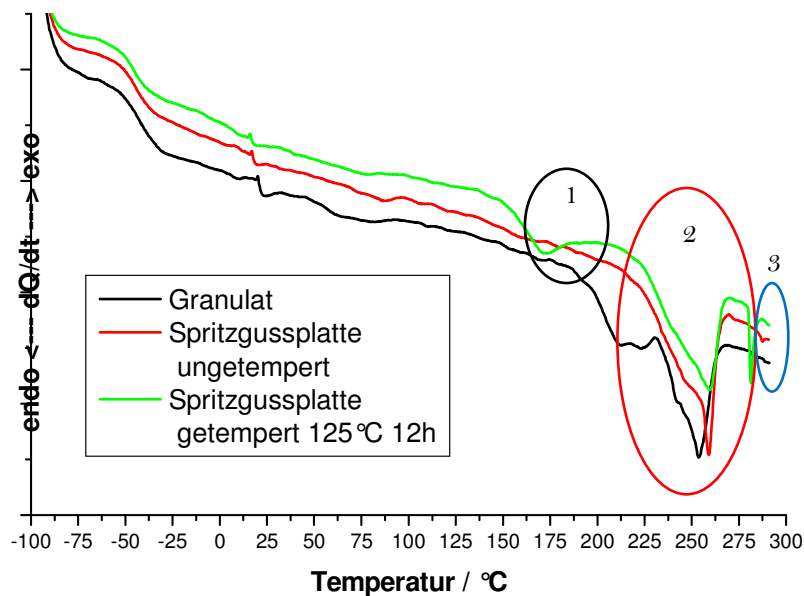


Abb. 5.13: Vergleich der DSC-Kurven von TODI-TPUs ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,02$) von Gießplatte, Spritzgussplatte (ungetempert) und Spritzgussplatte (getempert)

In Abb. 5.13 sind die Bereiche der DSC-Kurven, die durch den Spritzgießprozess und das Tempern am stärksten beeinflusst werden, markiert. Beim Vergleich der DSC-Kurven der Gießplatten mit den DSC-Kurven der ungetemperten Spritzgussproben kann man beobachten, dass sich durch den Spritzgießprozess das Aufschmelzverhalten der TODI-TPUs insbesondere im Hartsegment-schmelzbereich (Abb. 5.13 Markierung 2) verändert hat. Bei den Gießplatten hat der Schmelzbereich eine Doppelpeakstruktur (vgl. auch Abb. 5.12 A), bei den Spritzgussplatten zeigt sich dieses Verhalten nicht so ausgeprägt (vgl. auch Abb. 5.12 B). Es ist vielmehr ein einzelner Peak mit einer breiten Schulter zu erkennen. Die Fläche des Schmelzpeaks der Gießplatte ist größer als die Fläche des Schmelzpeaks der Spritzgussplatte bei gleicher Probenmenge, was auf eine geringere Kristallinität der Spritzgussplatten schließen lässt. Der doppelte Schmelzpeak ist nicht mehr so ausgeprägt zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Hartsegmentspezies mit einem Schmelzbereich von 200-225°C nur noch ein sehr geringes Vorkommen hat. Die Hartsegmentspezies mit einem Schmelzbereich von 230-275°C ist bei den spritzgegossenen Probekörpern dominant. Hierfür scheint es zwei mögliche Erklärungen zu geben:

1. Unvollständiges Aufschmelzen der Hartsegmentkristallite:

Bei der Verarbeitungstemperatur (Temperatur des Spritzgießaggregats, bestehend aus Schnecke und Gehäuse) von 218 °C werden die Kristallite mit dem niedrigeren Schmelzpunkt als erstes aufschmelzen. Hierdurch wird eine ausreichende Plastizität des

TPUs erzeugt, um es umformen zu können. Die Hartsegmentdomänen, die eine höhere Schmelztemperatur besitzen, werden beim Verarbeiten in der Spritzgießmaschine hingegen nicht oder nur teilweise aufgeschmolzen. Beim Abkühlen der Schmelze im Werkzeug wirken diese als Kristallisationskeime und bewirken, dass aufgeschmolzene Hartsegmente als Hartsegmentspezies mit der höheren Schmelztemperatur kristallisieren.

2. Flüssigkristallines Verhalten:

Wenn die Hartsegmentkristallite bei der Verarbeitungstemperatur (Temperatur des Spritzgießaggregats bestehend aus Schnecke und Gehäuse) von 218 °C durch die zusätzlich eingebrachte Scherenergie vollständig aufgeschmolzen sind, kann das flüssigkristalline Verhalten der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente beim Abkühlen der Schmelze die Ausbildung der höherschmelzenden Hartsegmentkristallite begünstigen.

Beim Vergleich der DSC-Kurven von ungetemperten und getemperten Spritzgussproben zeigt sich, dass das Tempern der spritzgegossenen Prüfkörper zu einem zusätzlichen Phasenübergang im Temperaturbereich von 150-180°C führt (Abb. 5.13 Markierung 1). Bei den Temperbedingungen werden die Moleküle bzw. ein Teil der Molekülsegmente so beweglich, dass es zur Ausbildung von kristallinen Strukturen oder zu einer amorphen Hartsegmentdomäne kommen kann, die durch das schnelle Abkühlen während des Spritzgießprozesses so nicht entstehen konnten. Hierbei kann es sich um eine Hartsegmentspezies handeln, die sich aufgrund der Segmentlänge oder der Struktur bei der Verarbeitungstemperatur in der Weichsegmentphase gelöst hatte, bei Raumtemperatur bzw. bei 110°C jedoch unlöslich in der Weichsegmentphase ist. Diese möglicherweise zusätzliche Phasenseparation beim Tempern wird auch in der Lage des Glasübergangsbereichs der Weichphase deutlich. Hier zeigt die getemperte Probe einen zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Glasübergang. Dieses Verhalten ist als Kristallisations-induzierte Phasenreinigung bekannt.

Interessant ist auch der Peak in der DSC-Kurve bei Temperaturen über 275°C, der in Abb. 5.13 als Markierung 3 hervorgehoben ist. Dieser scharfe Schmelzpeak ist bei den Gießplatten (Abb. 5.12 A) nur zu erahnen. Bei den ungetemperten Spritzgußplatten tritt er nur bei kleinen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ auf und ist hier auch nicht ausgeprägt. Beim Vergleich der DSC-Kurven von getemperten Spritzgussproben aus TODI/1,4-Butandiol-TPUs mit verschiedenen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ (Abb. 5.14) ist zu erkennen, dass die Ausprägung dieses Schmelzpeaks vom Verhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ beeinflusst wird. Mengenverhältnisse von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen, die nahe 1 sind, zeigen diesen Peak. Die Proben, die einen hohen Diisocyanatüberschuss haben, zeigen diesen Peak nicht. Eine mögliche Begründung hierfür kann in der Allophanatbildung bei hohem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen liegen. Wird die Hartsegmentstruktur durch die Allophanatgruppen verzweigt, so kann zum einen die Ausbildung von Kristalliten behindert werden und zum anderen kann das flüssigkristalline Verhalten der TODI/1,4-Butandiol-Segmente be- bzw. verhindert werden.

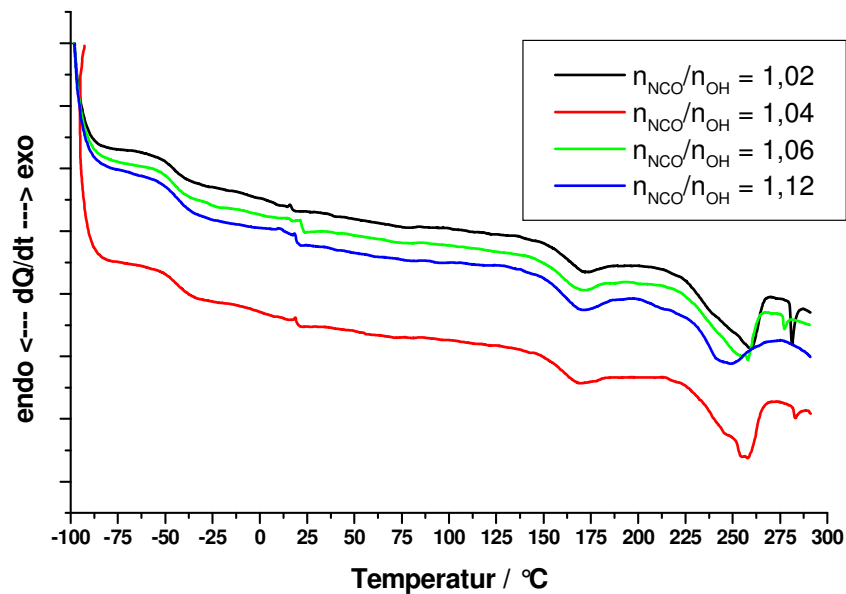


Abb. 5.14: DSC-Kurven von TODI-TPUs hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen von 1,02, 1,04 und 1,12 nach dem Spritzgießprozess und nach einem Temperschnitt bei 110°C für 24 Stunden

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein der TPU-Synthese nachgeschalteter thermischer Verarbeitungsschritt das thermische Verhalten der Materialien auf jeden Fall stark beeinflusst. Insbesondere wird die Kristallitstruktur der Hartsegmentphase verändert. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass auch ein dem Spritzgießprozess nachgeschalteter Temperschnitt die kristalline Strukturen der Materialien signifikant beeinflussen kann.

Es stellt sich nun die Frage, wie das Molekulargewicht durch den Verarbeitungsprozess beeinflusst wird. Hierzu wurden von ungetemperten und getemperten spritzgegossenen Prüfkörpern GPC-Messungen durchgeführt. Im Gegensatz zu den Gießplatten direkt aus der Synthese waren die Materialien nach dem Spritzgießprozess relativ gut in einer NMP/THF-Mischung bei ca. 50°C löslich. Dies deutet darauf hin, dass durch die thermische und mechanische Belastung der Materialien im Spritzgießprozess Ketten abgebaut werden oder dass sich die kristalline Struktur ändert. Die Diskussion der DSC-Kurven von spritzgegossenen Proben und den dazugehörigen Gießplatten hatte jedoch gezeigt, dass sich die kristalline Struktur durch den Spritzgießprozess nur in einem geringen Maße ändert. Daher sollte die verbesserte Löslichkeit der spritzgegossenen Proben auf einen Abbau der Ketten oder den Abbau von Allophanatverzweigungen oder Allophanatvernetzungen zurückzuführen sein.

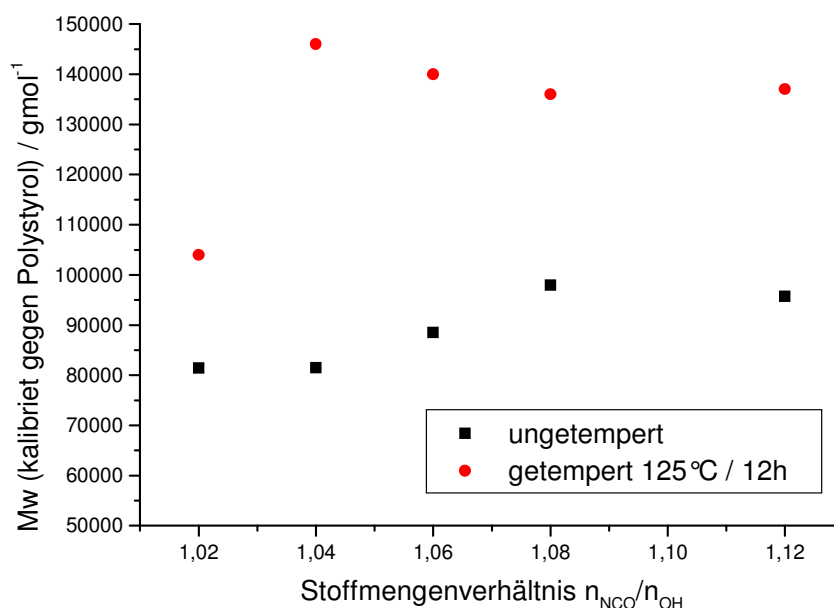


Abb. 5.15: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts von im Spritzgießverfahren verarbeiteten TODI/1,4-Butandiol-TPUs, jeweils hergestellt mit verschiedenen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

Abb. 5.15 zeigt die Auftragung des mittleren Molekulargewichts (M_w) von ungetemperten und getemperten spritzgegossenen Proben aus TODI/1,4-Butandiol-TPUs als Funktion der bei ihrer Synthese eingesetzten verschiedenen Mengenverhältnisse von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$. Die M_w -Werte der ungetemperten Proben zeigen ein signifikant geringeres mittleres Molekulargewicht als die getemperten Proben. Der Grund könnte in der thermischen Instabilität der Allophanatgruppe liegen, da es sich bei den untersuchten TPUs durchgängig um solche mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen größer 1 handelt, d.h. es liegt ein Isocyanatüberschuss vor, und es können prinzipiell Allophanatverzweigungen vorkommen. Eine weitere Erklärung könnte in der Spaltung der Urethangruppen durch die thermische und mechanische Belastung beim Verarbeiten liegen, wie es schon an MDI/1,4-Butandiol-TPUs nachgewiesen ist²⁰. Durch das schnelle Abkühlen der Polymerschmelze im Werkzeug ist die Rückbildung von Allophanat- und Urethan-Bindungen durch das schnelle Erstarren und die Kristallisation der Schmelze behindert¹⁴. Die durch Kettenspaltung entstandenen reaktiven Gruppen wie Isocyanat- und Alkoholgruppen sind nicht mehr sehr beweglich und finden so nur langsam einen Reaktionspartner. Diese reaktiven Gruppen befinden sich vermutlich sowohl in den Weichsegment- als auch in den Hartsegmentdomänen. Durch das Erwärmen auf 110°C sollte die Segmentbeweglichkeit vor allem im Weichsegment deutlich erhöht werden, wodurch die Mobilität

der noch vorhandenen reaktiven Gruppen gesteigert und somit die Rückbildung von Allophanat- und Urethan-Verknüpfungen begünstigt wird.

Die GPC-Untersuchungen haben gezeigt, dass durch den Spritzgießprozess das Molekulargewicht der TODI-TPUs abgebaut, bzw. dass Verzweigungen oder Vernetzungen abgebaut werden. Es konnte, wie schon bei der Diskussion der Morphologie, gezeigt werden, dass ein dem Spritzgießprozess nachgeschalteter Temperschnitt einen starken Einfluss auf das Material hat. Im Fall der GPC-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich das mittlere Molekulargewicht durch einen Temperschnitt signifikant erhöht. Es stellte sich nun die Frage, ob sich diese Beobachtungen auch im mechanischen Verhalten der spritzgegossenen Probekörper widerspiegeln.

Im folgenden Abschnitt soll dies diskutiert werden. Hierbei soll insbesondere die mechanische Festigkeit der Werkstoffe betrachtet werden. Abb. 5.16 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven von getemperten TODI-TPU-Spritzgussplatten, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen, die im uniaxialen Zugversuch bei zwei Prüftemperaturen aufgenommen wurden.

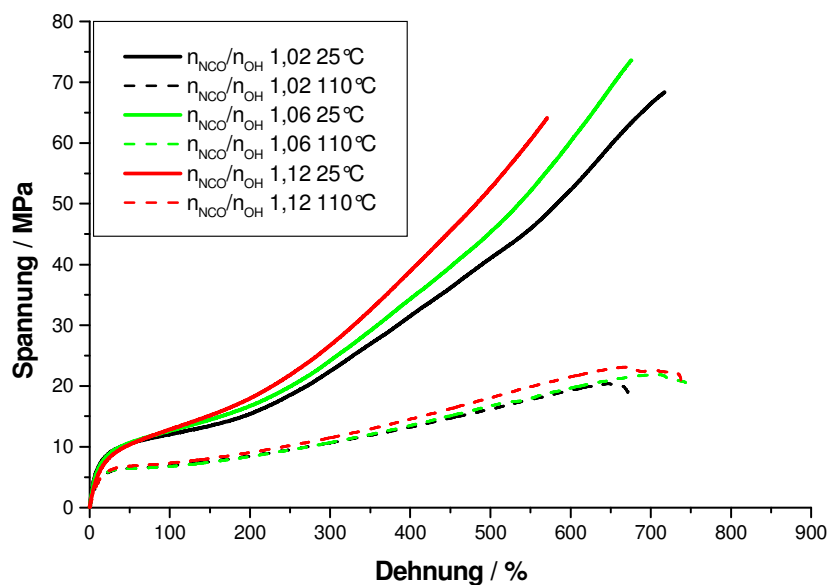
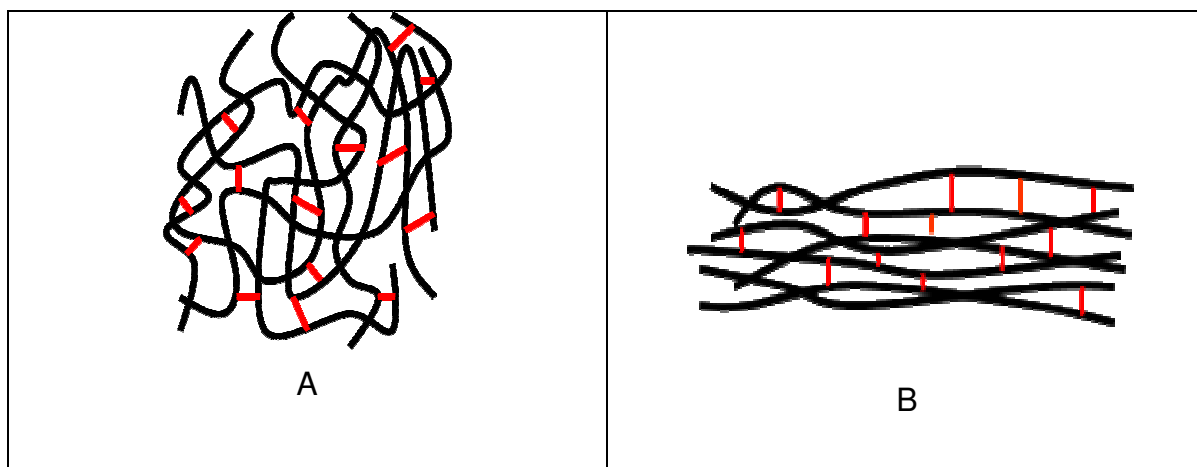


Abb. 5.16: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen von TODI-TPUs mit variierten Stoffmengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven zeigen zum einen, welche Kraft bzw. Spannung benötigt wird, um den Probekörper um einen bestimmten Prozentsatz zu dehnen. Zum anderen können die maximale Zugfestigkeit und die maximale Dehnung bestimmt werden, wenn der Prüfkörper während des Experiments reißt. Durch die Bestimmung der Spannungs-Dehnungs-Kurven bei Raumtemperatur

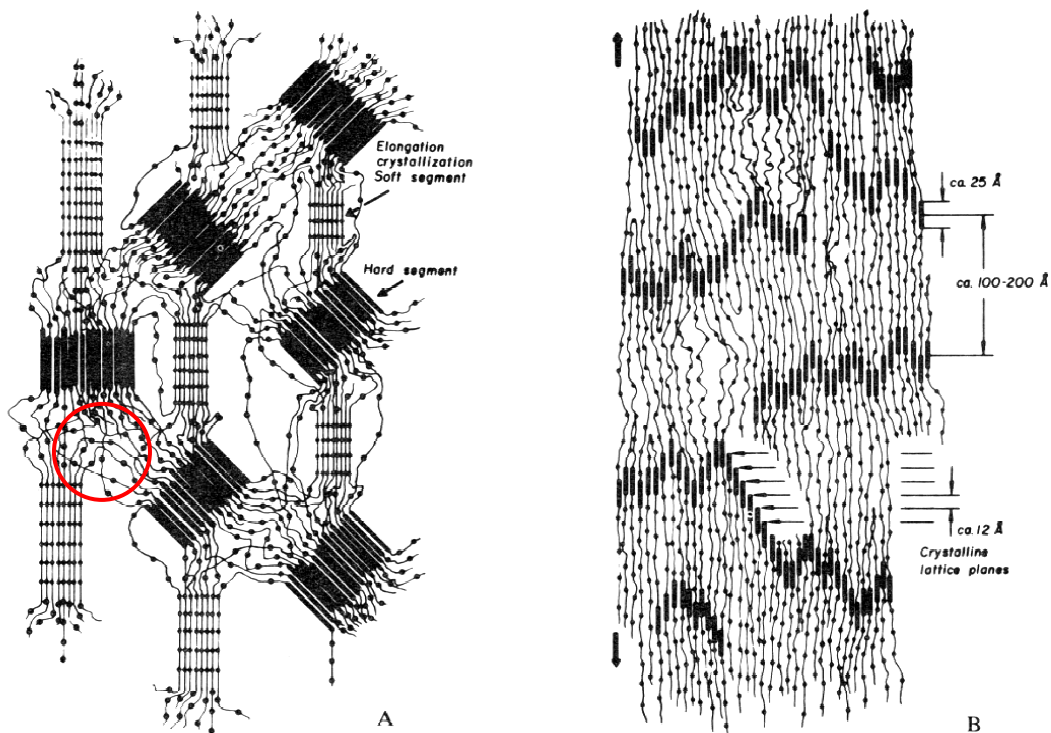
und bei 110°C kann weiterhin eine Aussage über die mechanische Beständigkeit im Temperatureinsatzbereich der TPUs gemacht werden. Zusätzlich kann über den Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven bei verschiedenen Temperaturen eine Aussage über die Temperaturbeständigkeit der physikalischen Vernetzungsstellen der TPUs gemacht werden, da der Kurvenverlauf stark von der Vernetzungsdichte des Materials bestimmt wird. Je höher die Vernetzungsdichte ist, d.h. die Anzahl der Vernetzungsstellen von mehreren Makromolekülen pro Volumeneinheit, umso steiler ist der Kurvenverlauf¹¹. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch genauer eingegangen.

Abb. 5.16 zeigt einen deutlichen Unterschied im Kurvenverlauf, der zum einen vom Mengenverhältnis der Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen und zum anderen von der Prüftemperatur abhängt. Mit zunehmendem Stoffmengenverhältnis wird der Kurvenverlauf steiler und die Bruchdehnung nimmt ab, was darauf zurückzuführen ist, dass bei höheren Werten des Verhältnisses $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ die Anzahl der Allophanatgruppen zunimmt. Dies kann eine Erhöhung des mittleren Molekulargewichts zur Folge haben, aber auch zu einer chemischen Vernetzung führen, die wiederum die Netzwerkichte erhöht. Ein weiterer Punkt ist die Zunahme des mittleren Molekulargewichts mit steigendem NCO-Gehalt im Ausgangsmonomer (vgl. Abb. 5.15). Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Wirkung der Verschlaufungen der Makromoleküle zu, die wie zusätzliche Vernetzungsstellen wirken und somit die Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve erhöhen. Weiterhin können längere Multiblockcopolymere in mehr Hartsegmentdomänen eingebunden sein als kürzere Moleküle, was auch zu einem steileren Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve führen kann. In den Spannungs-Dehnungs-Kurven bei Raumtemperatur erkennt man bei kleinen Dehnungen bis ca. 50% einen starken Anstieg der Spannung, dann fällt die Steigung der Kurve stark ab, um im Bereich von 200-300% Dehnung wieder anzusteigen.



Schema 5.5: idealisierte Darstellung eines kovalent vernetzten Elastomers im undeformierten Zustand (A) und im deformierten Zustand mit gestrecktem Netzwerk (B)

Für das Verständnis des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von thermoplastischen Polyurethanen ist es hilfreich, die unterschiedlichen Auswirkungen einer Materialdeformation auf die Struktur von kovalent vernetzten Elastomeren und auf die über Hartsegmente physikalisch vernetzten thermoplastischen Elastomeren zu diskutieren. In Schema 5.5 a ist die Netzstruktur eines kovalent vernetzten Elastomers nochmals idealisiert dargestellt. Die Vernetzungsstellen verbinden immer nur zwei Polymerketten miteinander. Schema 5.5 b zeigt, wie das kovalent vernetzte Netzwerk beim Anlegen einer Zugkraft verformt wird. Es werden alle Maschen des Netzwerks gleichermaßen verformt und gestreckt. Dies kann man mit einem Maschendrahtzaun vergleichen, an dem an beiden Enden gezogen wird. Im Gegensatz hierzu sind bei den thermoplastischen Polyurethanen mehrere Polymerketten über eine voluminöse Hartsegmentdomäne verknüpft (siehe Schema 5.6).



Schema 5.6: Schematische Struktur eines TPUs bei einer Dehnung von A) 200 %; B) 500%:⁸⁰

Wird dieses Netzwerk verformt, werden Weichsegmenteinheiten (insbesondere jene mit niedriger Segmentlänge) zwischen den Hartsegmentdomänen in Deformationsrichtung verstreckt (siehe Schema 5.6 a roter Kreis). Diese verstreckten Weichsegmente fixieren zunächst einmal die Hartsegmentdomänen und verhindern, dass sich die Hartsegmentdomänen weiter in Dehnungsrichtung auseinander bewegen können. Weichsegmenteinheiten, die Hartsegmentdomänen verbinden, die nicht auf der Deformationsachse, sondern danebenliegen, werden so kaum

gestreckt. Somit bilden sich bei thermoplastischen Elastomeren im Material Kräftestränge parallel zur Deformationsachse aus⁸⁰. Diese Kräftestränge sind in Schema 5.6 dargestellt. Längere Weichsegmenteinheiten, die die gleichen Hartsegmentdomänen verbinden, wie die gestreckten kürzeren Weichsegmente, können über dehnungsinduzierte Kristallisation mit den gestreckten Weichsegmenteinheiten zu einer weiteren Versteifung in Dehnungsrichtung führen^{130,131}. Wird das Netzwerk durch höhere Kräfte weiter deformiert, kommt es zu einer mechanischen Verformung der Hartsegmentdomänen durch Abgleiten der Hartsegmente innerhalb der Hartsegmentkristallite. Hierdurch können dann auch Weichsegmente deformiert werden, die bei geringerer Deformation keine äußere Kraft erfahren haben (siehe Schema 5.6). Die sich nun zusätzlich in Dehnungsrichtung orientierenden Weichsegmente oder gelösten Hartsegmente wären dann in der Lage, eine zusätzliche Dehnungskristallisation durchzuführen. Die Weichsegmenteinheiten, die in den Kräftesträngen orientiert werden, können, wie schon erwähnt, eine kristalline Nahordnung ausbilden. Diesen Effekt nennt man Dehnungskristallisation. Er führt zu einer Verhärtung des Materials, die sich in der Spannungs-Dehnungs-Kurve, gemessen bei Raumtemperatur, als eine Vergrößerung der Steigung zeigt. Die Dehnungskristallisation tritt bei ca. 200-300 % Dehnung auf^{130,131}. Wird das Material bei erhöhter Temperatur deformiert, wird die Dehnungskristallisation unterdrückt. Diese Abhängigkeit der Dehnungskristallisation von der Temperatur und vom chemischen Aufbau der Weichsegmente ist in Abb. 5.17 anhand des Spannwerts (gemessene Spannung) bei 300% Dehnung dargestellt.

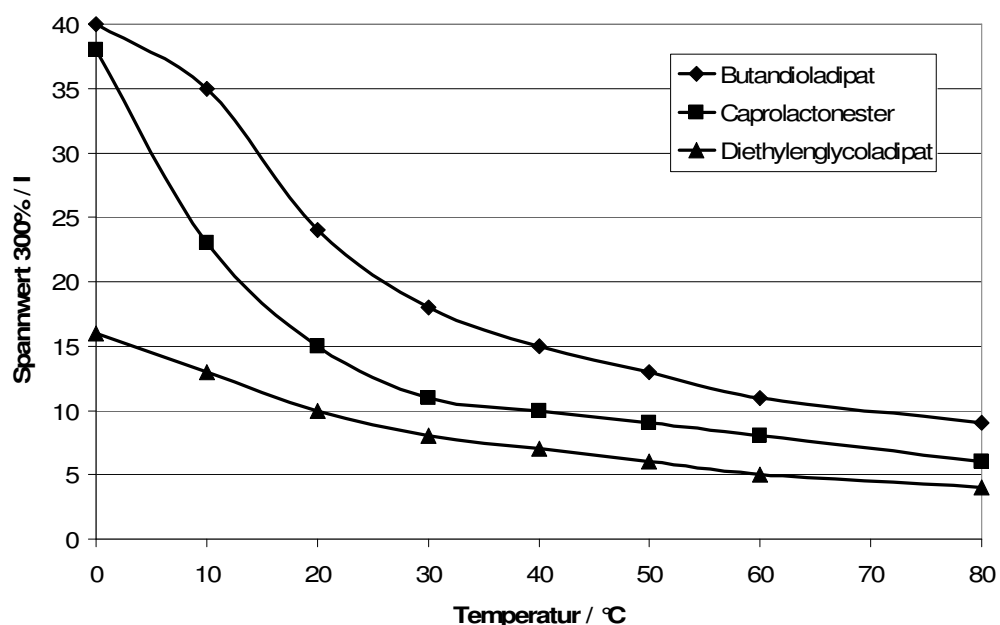


Abb. 5.17: Temperaturabhängigkeit des Spannwerts 300% für MDI/1,4 Butandiol-TPUs mit unterschiedlichen Weichsegmenten¹³¹

Der Effekt der Weichsegmentkristallisation ist bei Raumtemperatur sehr groß und überlagert möglicherweise andere das mechanische Verhalten bestimmende Einflussgrößen. Da die untersuchten Polyurethane bei einer Temperatur von bis zu 110°C eingesetzt werden, musste das mechanische Verhalten unabhängig vom Einfluss der Weichsegmentkristallisation untersucht werden. Aus diesem Grund wurde der Zugversuch bei 110°C zur Charakterisierung der verwendeten Polyurethane eingeführt. Bei hohen Temperaturen sollte das mechanische Verhalten sehr stark von den Hartsegmentdomänen und dem Molekulargewicht der Proben bestimmt werden, da bei der Deformation kein zusätzlicher Verstärkungseffekt durch Weichsegmentkristallisation auftritt. Bei größeren Deformationen können die Hartsegmentdomänen, die als Vernetzungspunkte dienen, der Spannung nicht mehr standhalten. Die einzelnen Hartsegmente gleiten aneinander ab (siehe hierzu Schema 5.6b). Dieses Phänomen wird als Thermoplasteweichung bezeichnet. Die Thermoplasteweichung hängt davon ab, wie stark die Wechselwirkung innerhalb der Hartsegmentdomänen ist, d.h. von der Anzahl der Wasserstoffbrücken und der Kristallmodifikation. Wenn die Struktur des Hartsegments wenig gestört ist (durch Mischphasen, Harnstoffbindungen oder Einbau von Verzweigungen), kann der Thermoplasteweichung entgegengewirkt werden. Bei erhöhter Temperatur wird der Einfluss der thermischen Stabilität der Hartsegmentdomänen auf die Thermoplasteweichung größer. Aus diesem Grund kann man beim Zugversuch bei 110°C eine differenzierte Aussage über die Güte der Phasenseparation und der Stabilität der Hartsegmentdomänen erhalten.

In Abb. 5.18 sind nochmals die Ergebnisse der Zugprüfung bei 25°C und bei 110°C für TODI-TPUs, hergestellt mit verschiedenen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$, dargestellt.

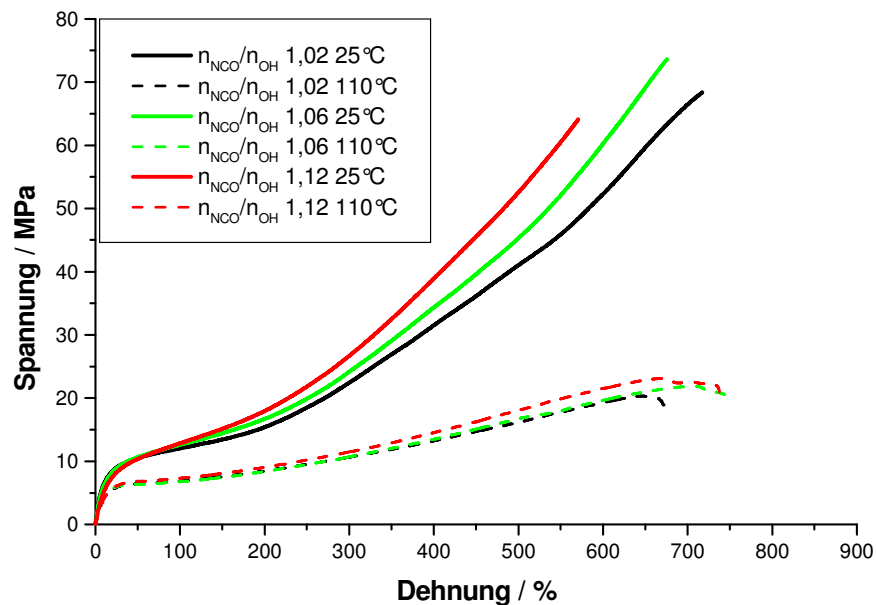


Abb. 5.18: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen von TODI-TPUs, hergestellt mit variierten Stoffmengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

Bei den Zugversuchen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, ist eine deutlich zunehmende Steigung ab 200% Dehnung zu erkennen, was auf eine Dehnungskristallisation zurückzuführen ist. Die zu Beginn dieses Kapitels dargestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Sphärolithbildung bei TODI-TPUs stark ausgeprägt ist. Daher stellt sich jetzt die Frage, welchen Einfluss die Sphärolithe auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der TODI-TPUs haben. Hinzu kommt noch die Überlegung, wie sich die stäbchenförmige Struktur der TODI/1,4-Butandiol-Segmente und das hieraus abgeleitete flüssigkristalline Verhalten auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Hierzu können folgende Thesen aufgestellt werden:

Die Sphärolithe können einen zusätzlichen Verstärkungseffekt bewirken, wie man es von aktivem Füllstoff bei Elastomeren kennt. Das bedeutet, die eingebrachte mechanische Energie wird durch die große Oberfläche der Sphärolithe und der damit verbundenen hohen Wechselwirkung mit der Matrix aufgenommen.

Es könnte sein, dass die mechanische Belastung und die damit verbundene Dehnung des Materials aufgrund einer höheren Steifigkeit der Sphärolithe bevorzugt auf den Bereich außerhalb der Sphärolithe wirken. Die Weichphase, die sich im Inneren des Sphärolithen befindet, wird nicht gedehnt. Dies hätte zur Folge, dass die reale Dehnung im Material bei sphärolithreichen Proben größer wäre als bei den sphärolitharmen Proben. Daher käme es zu höheren Spannwerten bei kleinen Dehnungen.

Ein großer Teil der Hartsegmente liegt nicht in kristalliner Form vor: ca. 50% bleiben amorph oder gelöst in der Weichphase (siehe hierzu die Auswertung der WAXS-Messungen in Kapitel 5.3.1). Da das TODI/1,4-Butandiol-Segment flüssigkristalline Eigenschaften zeigen kann, sollte durch eine Deformation bzw. eine Verstreckung eine Nahordnung oder Kristallisation in den amorphen bzw. gelösten Hartsegmenten initiiert werden. Dies sollte zu einer zusätzlichen Versteifung des Materials unter Deformation führen.

Zur Bewertung dieser Thesen wurden polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten aus S2-Prüfstäben nach dem Spannungs-Dehnungs-Experiment aufgenommen. Die Ergebnisse hierzu sind in Abb. 5.19 dargestellt. In der ersten Spalte von Abb. 5.19 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten aus dem Steg eines S2-Prüfstabs abgebildet. An dieser Stelle wird das Material beim Spannungs-Dehnungs-Versuch nicht deformiert, da der Prüfkörper hier in der Haltevorrichtung der Zugprüfmaschine gehalten wird. In der zweiten Spalte sind Dünnschnitte aus dem deformierten Bereich dargestellt. Man kann deutlich erkennen, dass die Sphärolithe bei der Deformation erhalten bleiben.

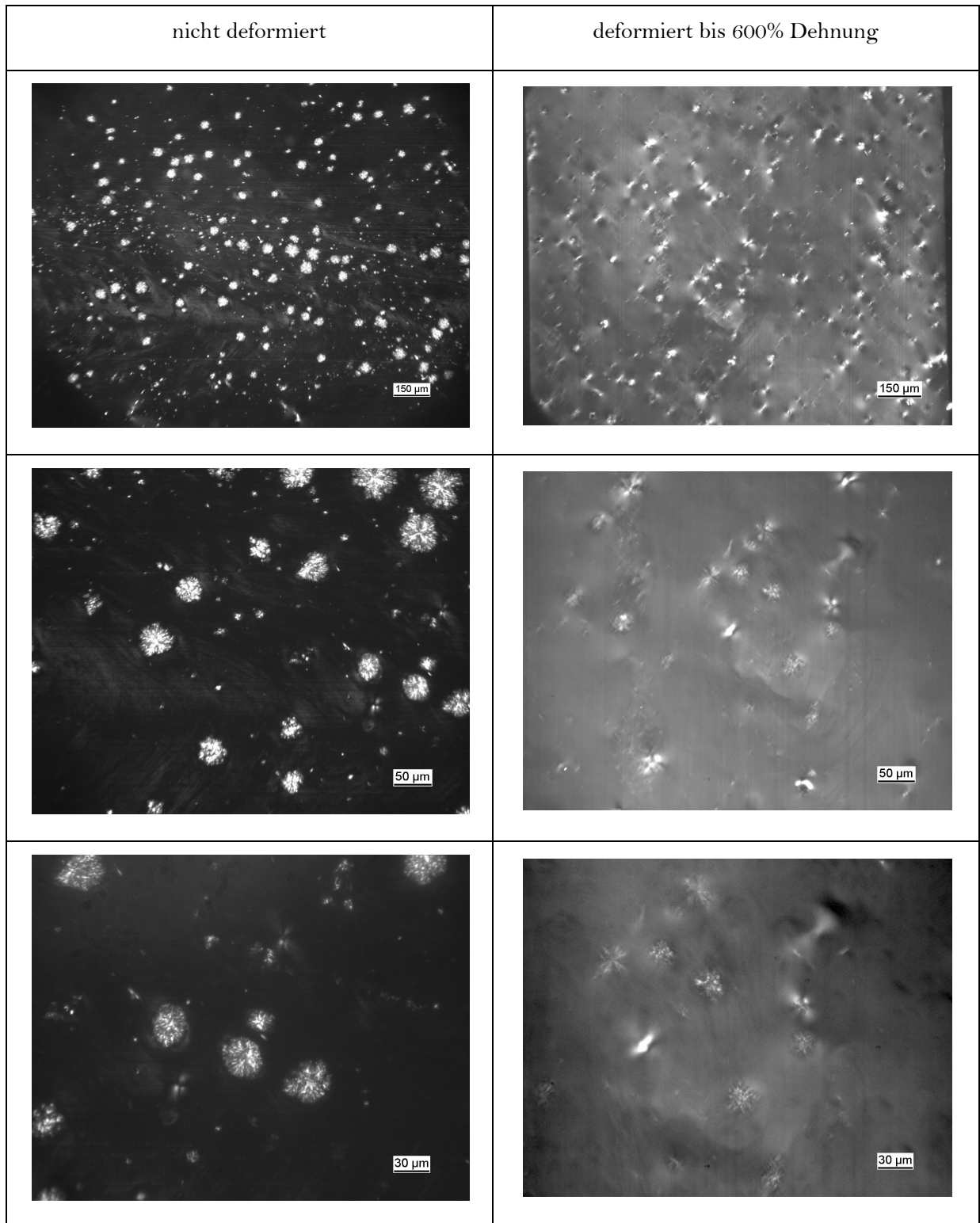


Abb. 5.19: Verhalten von Sphärolithen unter Deformation: Die erste Spalte zeigt den undeformierten Teil eines TPU-Zugstabs, die zweite Spalte zeigt polarisationsmikroskopische Abbildungen des deformierten Zugstabs

Die Deformation des Materials wird, wie in Abb. 5.19 gezeigt, zum größten Teil durch eine Deformation der Matrix bestimmt. Die Matrix erscheint im polarisierten Licht bei gleicher Schichtdicke heller. Dies lässt auf eine Orientierung durch Verstreckung der Moleküle und die sich daraus ergebende Dehnungskristallisation der Weichphase oder auf eine Orientierung bzw. Kristallisation der amorphen oder gelösten Hartsegmente schließen. Direkt an den Sphärolithen ist eine stärkere Verstreckung des Matrixmaterials zu erkennen (helle Stellen), da hier besonders große Kräfte wirkten. Dass im Bereich der Sphärolithränder eine größere Belastung des Materials vorhanden ist, lässt sich auch gut an polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von zerstörten Bauteilen (Nutringen) zeigen (Abb. 5.20).

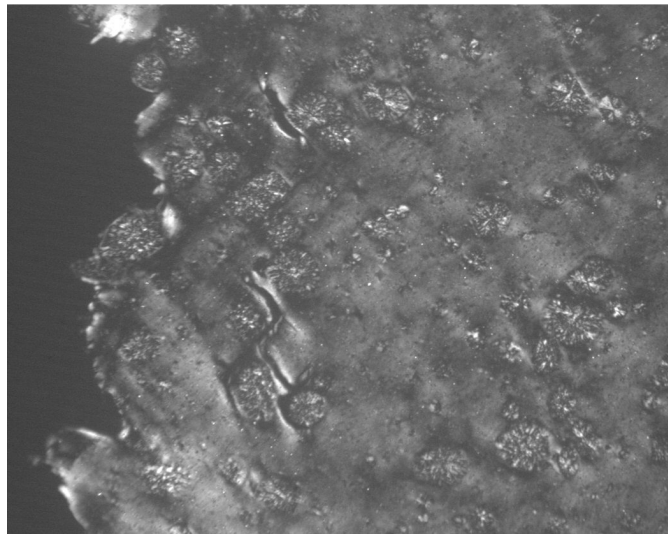


Abb. 5.20: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten eines zerstörten TODI-TPU-Nuttrings

In Abb. 5.20 sieht man deutlich, wie sich entlang der Sphärolithgrenzen Risse bilden. Weiterhin kann man erkennen, dass ein durch mechanische Belastung entstandener Riss nicht durch einen Sphärolith hindurch wächst, sondern diesen umläuft. Dies belegen auch die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Bruchoberflächen der zerstörten Prüfstäbe (Abb. 5.21).

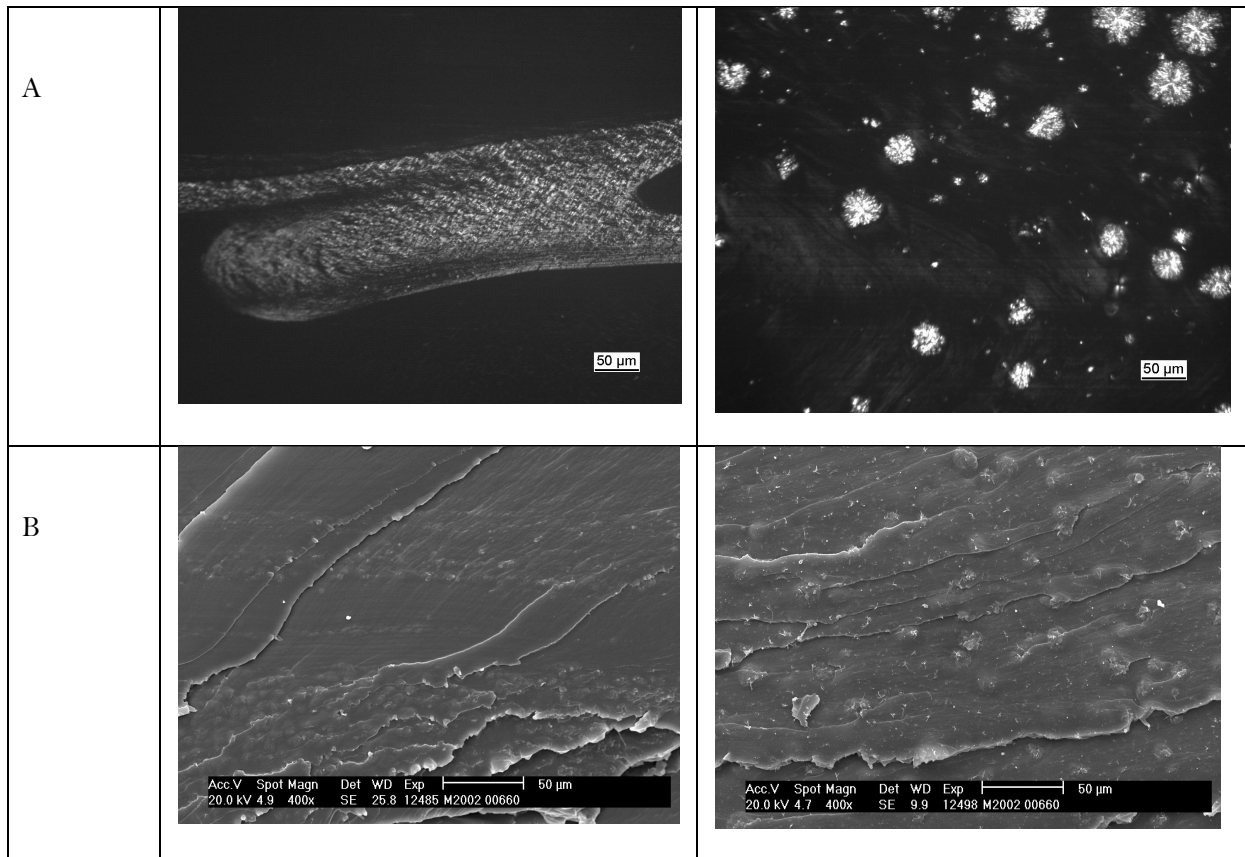


Abb. 5.21: Korrelation der Sphärolithstruktur A (Polarisationsmikroskopische Aufnahmen an Dünnschnitten von Zugstäben) mit der Morphologie der Bruchflächen B (REM-Aufnahmen) von Zugstäben

Auf der Bruchfläche zeigen die REM-Aufnahmen kugelförmige Erhebungen, die in ihrer Größe und Verteilung den Sphärolithen in den entsprechenden Dünnschnitten aus den nicht deformierten Proben gleichen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die aufgestellten Thesen zum Sphärolithverhalten unter mechanischer Deformation richtig sind. Daraus ergibt sich die Schlussfolgerung, dass die Sphärolithe, ihre Konzentration, Größe und Verteilung für das Verschleißverhalten von TPUs und den daraus hergestellten Bauteilen sehr wichtig sind. Es stellt sich nun die Frage, inwieweit das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der TODI-TPUs von einem dem Herstellungsprozess nachgeschalteten Tempersschritt beeinflusst wird. Hierzu wurde das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von getemperten und ungetemperten Spritzgussplatten aus TODI-TPUs mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen untersucht.

In Abb. 5.22 ist das Spannungs-Dehnungs-Verhalten bei 110°C von ungetemperten und getemperten TODI-TPUs, hergestellt mit unterschiedlichem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen, dargestellt.

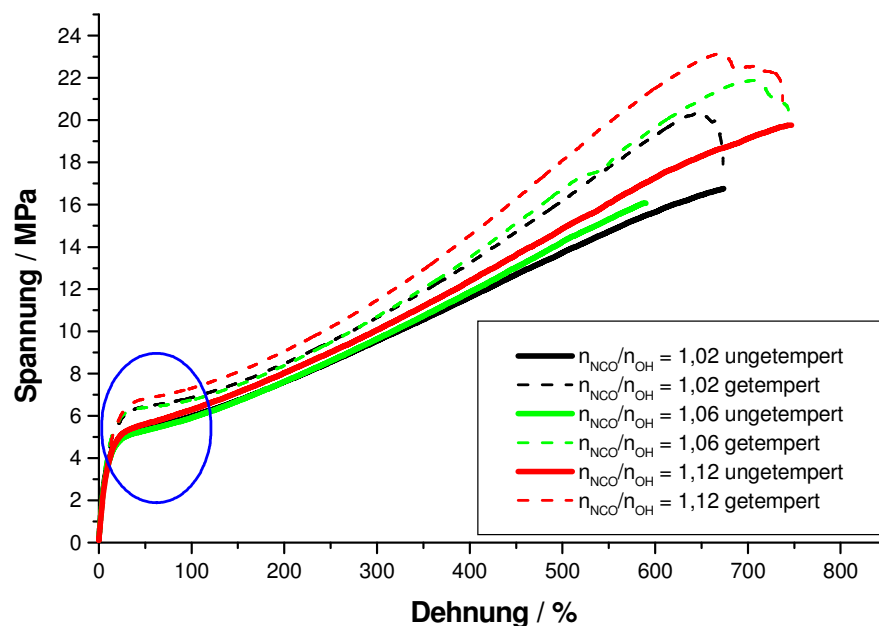


Abb. 5.22: Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens bei 110°C von ungetemperten und getemperten TODI-TPUs, hergestellt mit variierten Mengenverhältnis sein von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

Es ist deutlich zu erkennen, dass die ungetemperten Proben unabhängig vom Verhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ bei Dehnungen von ca. 50% kleinere Spannungswerte besitzen als die entsprechenden getemperten Proben. Hierfür können drei Einflussgrößen beschrieben werden. Die getemperten Proben haben einen zusätzlichen Anteil an kristalliner Phase (Schmelz-/ Erweichungsbereich bei ca. 150°C) wie in der DSC-Kurve aus Abb. 5.14. ersichtlich ist. Diese zusätzlichen Hartphasen wirken als weitere Vernetzungsstellen oder als harter Füllstoff, was zu einer Erhöhung der Netzstellendichte führt. Eine höhere Netzstellendichte bewirkt eine höhere Spannung bei gleicher Dehnung im Vergleich zu Materialien mit einer niedrigeren Netzstellendichte. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die getemperten Proben ein höheres mittleres Molekulargewicht besitzen (Abb. 5.15). Mit steigendem Molekulargewicht nimmt auch die Anzahl der Kettenverschlaufungen zu. Verschlaufungsstellen wirken wie zusätzliche physikalische Vernetzungsstellen, die bei höheren Deformationen der Netzstruktur zum Eingriff kommen. Damit kann erklärt werden, dass der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurve der getemperten Proben bei höheren Deformationen steiler ist als der der ungetemperten Proben.

5.6 Fazit zur Struktur-Eigenschafts-Untersuchung der TODI-TPUs

Die dargestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Multiblockcopolymeren aus TODI/1,4-Butandiol und Polycaprolactondiol eine ausgeprägte Phasenseparation zeigen. Aus der Literatur ist bekannt, dass das TODI/1,4-Butandiol-Hartsegment in der Lage ist, flüssigkristalline Strukturen zu bilden. Die gute Phasenseparation und die Tendenz zur Ausbildung von flüssigkristallinen Strukturen bewirken die Ausbildung von gut kristallisierenden Hartsegmentdomänen, die eine ausgeprägte Sphärolithstruktur aufbauen können. Durch den Spritzgießprozess wird die Morphologie bzw. die Sphärolithstruktur stark beeinflusst. Die hergestellten Spritzgussplatten zeigten aber dennoch eine ausgeprägte und gleichmäßige Sphärolithstruktur. Weiterhin schienen das Molekulargewicht bzw. die Molekülstruktur der Multiblockcopolymeren durch die thermische und mechanische Belastung im Spritzgießprozess beeinflusst zu sein.

Ein dem Spritzgießprozess nachgeschalteter Temperschnitt beeinflusst wiederum die Morphologie und das Molekulargewicht der Materialien: Der Temperschnitt erhöht das Molekulargewicht der spritzgegossenen Probekörper. Bei der Analyse des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens der hergestellten Proben konnte festgestellt werden, dass ein höheres Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ einen steileren Spannungs-Dehnungs-Kurvenverlauf bewirkt. Dieser Effekt wird durch einen dem Spritzgießprozess nachgeschalteten Temperschnitt verstärkt. Mikroskopische Untersuchungen an mechanisch belasteten Proben konnten zeigen, dass die Sphärolithstrukturen und das flüssigkristalline Verhalten das Deformationsverhalten beeinflussen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das hervorragende mechanische Verhalten der TODI-TPUs maßgeblich durch die stäbchenförmige Struktur der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente beeinflusst wird. Sie bewirken eine ausgeprägte kristalline Struktur und die Bildung von Sphärolithen. Hieraus ergibt sich eine deutliche Konkretisierung für die Aufgabenstellung dieser Arbeit: Einen Polyurethanwerkstoff zu synthetisieren, der nicht auf TODI, sondern auf einem anderen Diisocyanat aufgebaut ist, aber zu mit dem TODI-System vergleichbaren Werkstoffen führt. Dieses Material muss in der Lage sein, eine ausgeprägte Sphärolithstruktur zu bilden, die auch bei einem der eigentlichen Synthese nachgeschalteten thermischen Umformprozess, wie etwa dem Spritzgießen, beständig ist oder sich innerhalb kürzester Zeit wieder zurückbildet. Außerdem muss sich dieser Werkstoff auch in der spritzgegossenen Form durch ein hohes Molekulargewicht auszeichnen.

6 Synthese eines alternativen TPUs

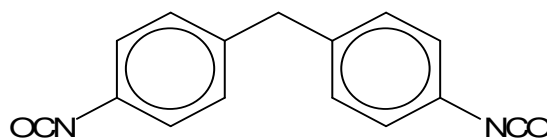
Da TODI toxikologisch sehr kritisch ist und es sich um ein teures Diisocyanat handelt, sollten aufbauend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen alternative TPUs entwickelt werden, die ein vergleichbares oder besseres Eigenschaftsbild besitzen als die TODI-TPUs. Da sich das Polycaprolactonweichsegment durch gute Beständigkeit in Hydraulikmedien auszeichnet, sollte dieses Weichsegment auch bei den alternativen TPUs verwendet werden. Aus diesem Grund wurden nur alternative Hartsegmente untersucht.

6.1 Auswahl der alternativen Hartsegmentkomponente

Für die Auswahl der alternativen Hartsegmentkomponente waren folgende Punkte wichtig:

- Der Schmelzbereich sollte vergleichbar mit dem der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente sein, um eine Verarbeitung im Spritzgießprozess zu ermöglichen und um eine vergleichbare Wärmeformbeständigkeit zu erreichen.
- Die Hartsegmente sollten zu einer ausgeprägten Phasenseparation führen.
- Die Hartsegmente sollten kristalline oder flüssigkristalline Phasen bilden, die beim Abkühlen zur Ausbildung von Sphärolithstrukturen führen.

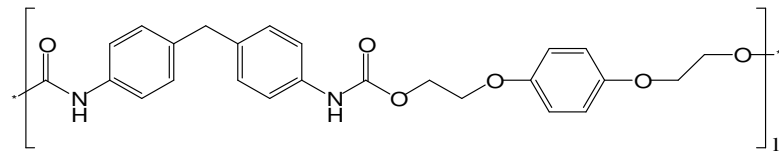
Ein Diisocyanat, das zwar wissenschaftlich nicht ganz den Idealvorstellungen entsprach, dafür aber aus prozesstechnischer und wirtschaftlicher Sicht als ein besonders interessanter Kompromiss erschien, war das Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI).



Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)

Schema 6.1: Struktur des Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)

Als mögliche monomere Diolkomponente für die Hartsegmente können 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Hydrochinon-Dioxyethylether (HQEE) verwendet werden. Allerdings ist bekannt, dass die beiden aliphatischen Diole mit dem MDI Hartsegmente bilden, die eine geringe thermische Stabilität besitzen. Aus Literaturrecherchen und Vorversuchen wurde der Hydrochinon-Dioxyethylether (HQEE) als aussichtsreichstes monomeres Diol bewertet^{12,20,29}. Daher wurde in dieser Arbeit vorrangig die Hartsegmentstruktur aus MDI und HQEE als Alternative zu TODI-1,4-Butandiol untersucht.



Schema 6.2: Hartsegmentstruktur aus MDI und HQEE

Der folgende Teil dieser Arbeit beschäftigt sich daher mit der Synthese von Polycaprolacton-MDI/HQEE-Multiblockcopolymeren und deren erzielbaren thermischen und mechanischen Eigenschaften. Hierbei wurden Multiblockcopolymeren, die auf TODI/1,4-Butandiol aufbauen, als Referenz verwendet.

6.2 Synthese

6.2.1 Rezeptur

Wie bei den TODI/1,4-Butandiol-TPUs wurde die Rezeptur der MDI/HQEE-TPUs so gewählt, dass die Härte in einem Bereich von 90 bis 95 Shore A liegt. Das Mengenverhältnis von Isocyanat zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ wurde in der ersten Versuchsreihe wie bei den TODI/1,4-Butandiol-TPUs von 1,02 bis 1,12 variiert.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Rezepturen für die hergestellten Polycaprolacton-MDI/HQEE-Multiblockcopolymeren aufgeführt.

Tab. 6.1: Rezepturen der synthetisierten Polycaprolacton- MDI/HQEE-Multiblockcopolymeren

| $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ | 1,02 | | 1,04 | | 1,06 | | 1,12 | |
|---|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
| Einwaage bezogen auf 1000 g Polycaprolacton | Einwaage | | Einwaage | | Einwaage | | Einwaage | |
| | g | mol | g | mol | g | mol | g | mol |
| MDI | 550 | 2,2 | 550 | 2,2 | 550 | 2,2 | 550 | 2,2 |
| Polycaprolacton | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 | 1000 | 0,50 |
| HQEE | 328 | 1,66 | 320 | 1,61 | 312 | 1,58 | 290 | 1,46 |
| Gewichtsanteil Polyurethanphase / % | 46,7 | | 46,5 | | 46,3 | | 45,6 | |
| Abgeschätzter Volumenanteil Polyurethanphase / Vol. % (über Dichte der Rohstoffe) | 44,3 | | 44,1 | | 43,8 | | 43,2 | |

6.2.2 Synthese im Zweistufen-Verfahren

Wie schon bei der Synthese der Polycaprolacton-TODI/1,4-Butandiol-Multiblockcopolymeren wurde auch für die Synthese der Polycaprolacton-MDI/HQEE-Multiblockcopolymeren das Zweistufen-Verfahren angewandt. In der ersten Stufe wurde das Polycaprolactondiol mit dem Diisocyanat umgesetzt und im zweiten Schritt das HQEE zugegeben. Für die erste Stufe wurde das Polyol wieder in einem Reaktionsgefäß vorgelegt und unter Rühren auf 130°C erhitzt. Das Diisocyanat wurde als Pulver beigegeben. Nachdem die Temperatur zwischenzeitlich auf etwa 95°C

abgesunken war, stieg diese wieder. Die Heizplatte wurde so eingestellt, dass nach 15min eine Temperatur von ca. 130°C erreicht war. Nach weiteren 25min wurde das HQEE zugegeben (2. Stufe). Die Einmischzeit für das HQEE betrug 60s. Danach wurde das noch flüssige Reaktionsgemisch auf einen Heiztisch gegossen, der auf 120°C temperiert war. Die Wannengröße auf dem Heiztisch war so gewählt, dass eine Schichtdicke des Films von ca. 2cm erreicht wurde. Der Temperaturverlauf der 1. Stufe wurde manuell über ein Einstichthermometer kontrolliert. Für die 2. Stufe wurde eine kontinuierliche Temperaturaufzeichnung mittels Infrarotsensor gewählt. In Abb. 6.1 sind die Temperaturaufzeichnungen der MDI-TPUs mit unterschiedlichen stöchiometrischen Verhältnissen abgebildet.

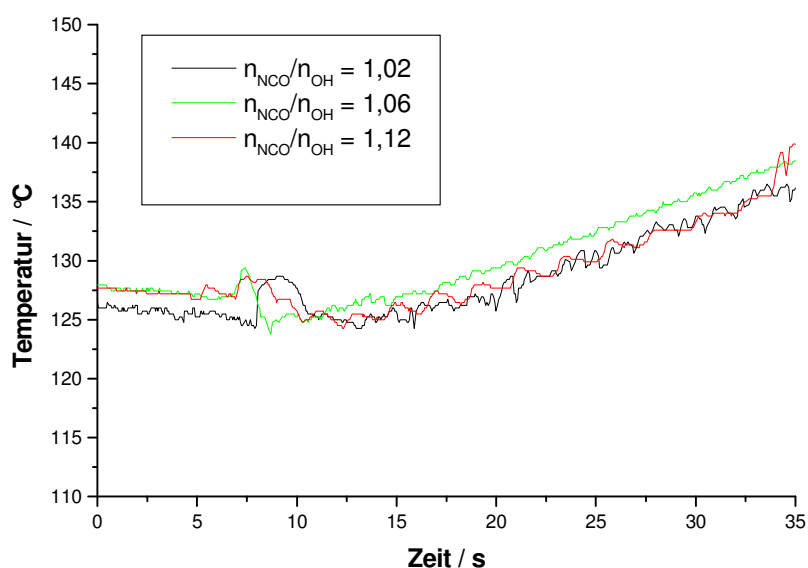


Abb. 6.1: Entwicklung der Oberflächentemperatur der Reaktionsmasse zur Synthese von MDI-TPUs im Verlauf der 2. Synthesestufe

Die Temperatur wurde nur bis 35s aufgezeichnet, da dann der Infrarotsensor entfernt werden musste um das Reaktionsgefäß von der Heizplatte nehmen zu können. Die gesamte Verweilzeit der 2.Stufe im Reaktionsgefäß war 60s. Nach einer Lagerzeit von 45min auf dem Heiztisch wurde die Polyurethangießplatte bei 110°C 24h im Heizschrank aufbewahrt.

6.2.3 Herstellung von Spritzgussplatten

Die Polycaprolacton-MDI/HQEE-Multiblockcopolymeren wurden, wie die entsprechenden TODI-TPUs, im Spritzgießprozess weiterverarbeitet. Die optimalen Prozessparameter für die MDI-TPUs waren vergleichbar mit den Prozessparametern, die für die TODI-TPUs gefunden wurden:

- Schneckentemperatur 216°C
- Schneckendrehzahl 20 U/min
- Werkzeugtemperatur 40°C
- Entformzeit 35s

Die spritzgegossenen Prüfkörper wurden zum Teil nach der Herstellung 24h bei 110°C nachgeheizt. Ein anderer Teil der Prüfkörper wurde nicht nachgeheizt, um den Einfluss des in der Praxis üblichen Temperns auf z.B. Morphologie und thermisches Verhalten zu analysieren. Die Nachbehandlung der Probekörper erfolgte somit analog zu der bei den TODI-TPUs.

6.2.4 Bildung von Sphärolithstrukturen

Wie bei den TODI/1,4-Butandiol-Polyurethangießplatten zeigten auch die MDI/HQEE-Polyurethangießplatten bei der Herstellung eine einsetzende Trübung. Aus der zunächst transparenten, flüssigen Masse entstand wieder erst eine weiße viskose Paste und kurze Zeit später eine feste Platte. Die Gießplatte war schließlich über den gesamten Querschnitt weiß, wies also eine streuende Mikrostruktur auf. Dieses Phänomen konnte für jedes untersuchte stöchiometrische Verhältnis von 1,02 bis 1,12 beobachtet werden.

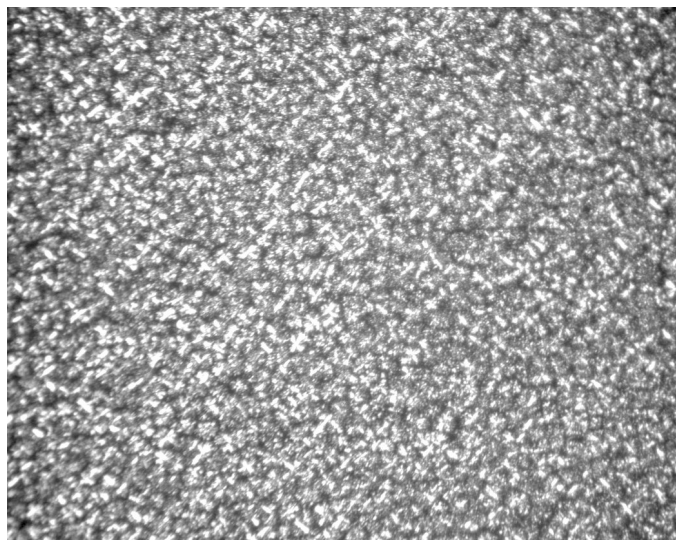


Abb. 6.2: Polarisationsmikroskopaufnahmen eines Dünnschnittes von einer MDI/HQEE-Polyurethangießplatte ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,12$)

Die Polarisationsmikroskopaufnahmen von Dünnschnitten zeigten, ähnlich wie bei den TODI/1,4-Butandiol-Gießplatten, bei allen Proben eine ausgeprägte Sphärolithstruktur (Abb. 6.2). Somit konnten zumindest vor dem Hintergrund dieses ersten, einfachen Kriteriums die MDI/HQEE-Hartsegmente als potentieller Ersatz für die TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente gesehen werden. In den folgenden Abschnitten werden die TPUs mit den unterschiedlichen Hartsegmenten systematisch vergleichend analysiert und bewertet.

7 Vergleich von TODI/1,4-Butandiol-TPUs mit MDI/HQEE-TPUs

7.1 Kristalline Struktur

Wie schon in Kapitel 5 beschrieben, kann die kristalline Struktur von Polyurethanhartsegmenten mit Hilfe der WAXS untersucht werden. In Kapitel 5 wurden die WAXS-Messungen von TODI-TPUs ausgewertet und diskutiert. In diesem Teil der Arbeit sollen die WAXS-Messungen der TODI-TPUs mit den WAXS-Messungen der neuen MDI-TPUs vergleichend diskutiert werden. Anhand dieser Gegenüberstellung soll bestimmt werden, inwieweit sich die kristalline Struktur und der Kristallisationsgrad der MDI-TPUs und der TODI-TPUs unterscheiden.

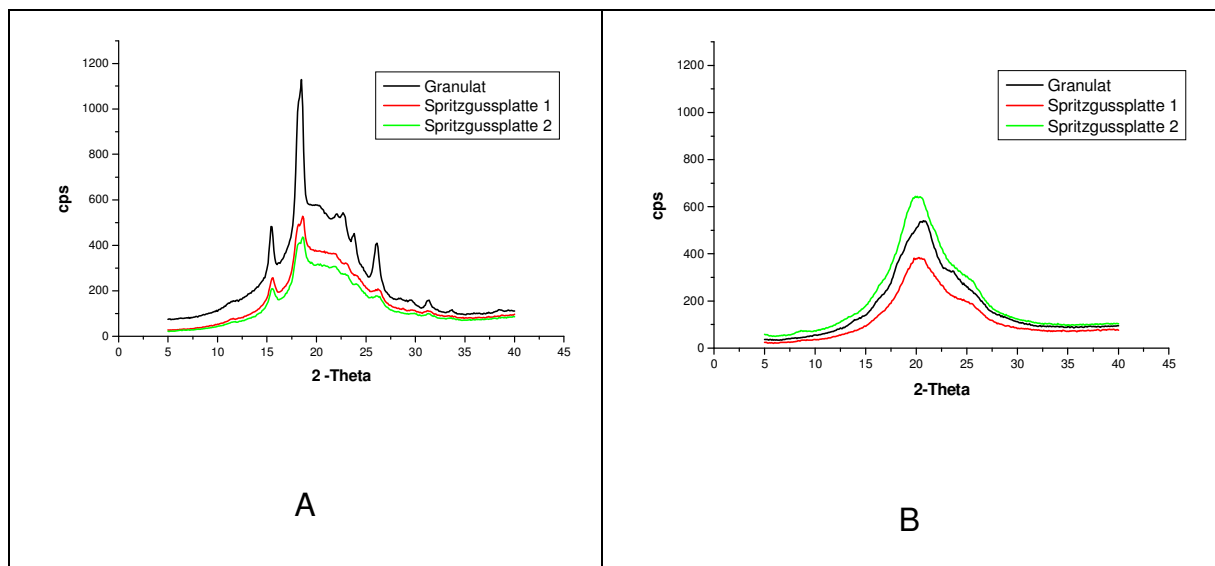


Abb. 7.1: Vergleich der WAXS-Kurven von Spritzgussplatten und Granulatproben von TODI-TPU (A) mit MDI-TPU (B), jeweils im Zweistufen-Verfahren hergestellt mit einem Mengenverhältnis der Isocyanatfunktionen und Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06

In Abb. 7.1 ist zu erkennen, dass das TODI-TPU im Vergleich zum MDI-TPU deutlich besser ausgeprägte Röntgenreflexe zeigt. Dies lässt darauf schließen, dass die TODI-TPUs über eine deutlich geordnetere und höher kristalline Struktur verfügen als die MDI-TPUs. Die Form der WAXS-Kurven lässt weiter darauf schließen, dass es sich auch hier wieder um eine Überlagerung von Röntgenreflexen einer kristallinen Struktur mit dem breiten Halo einer amorphen Struktur handelt. Die Intensitätsanteile der amorphen und der kristallinen Reflexe korrelieren mit den Volumenanteilen der amorphen und der kristallinen Materialbereiche der gemessenen Proben. Die

Intensitätsverteilung des Halosignals der amorphen Bereiche hat die Form einer Glockenkurve. In Abb. 7.2 wurde versucht, das Halosignal manuell abzuschätzen.

Abb. 7.2 und Abb. 7.3 zeigen das manuell abgeschätzte Halosignal und das Gesamtsignal für eine Granulatprobe eines MDI-TPUs und eines TODI-TPUs.

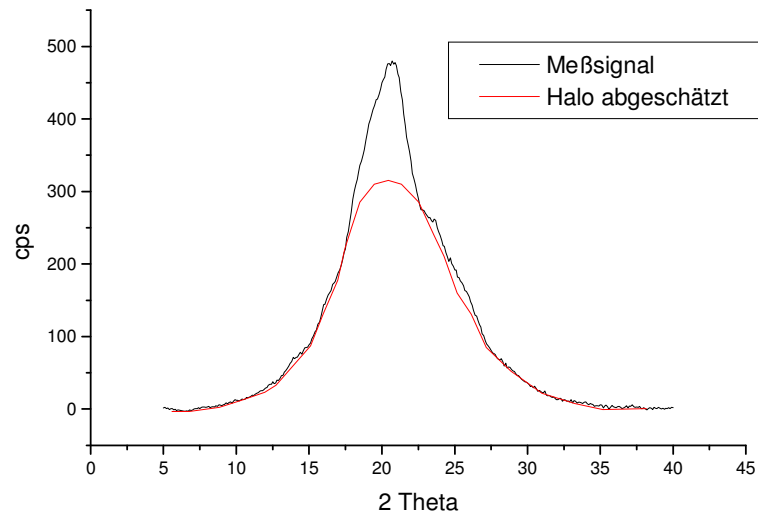


Abb. 7.2: Annahme des amorphen Halos bei einer MDI-TPU-Granulatprobe

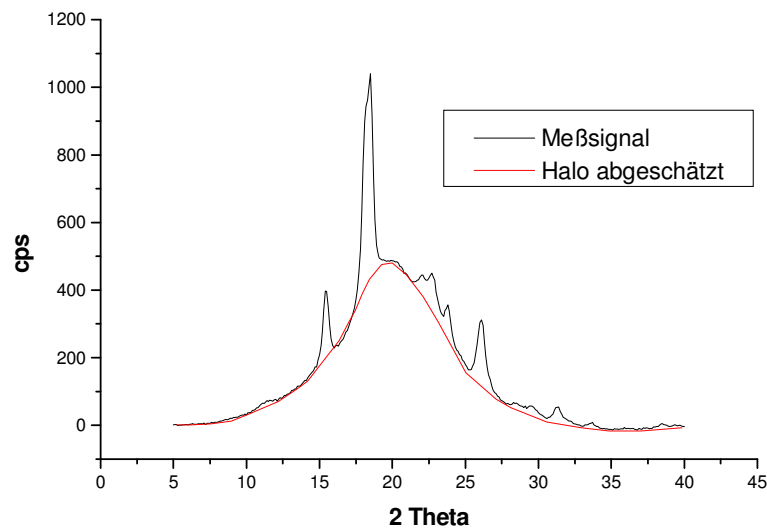


Abb. 7.3: Annahme des amorphen Halos bei einer TODI-TPU-Granulatprobe

Die Differenzkurve der gemessenen WAXS-Kurve und der abgeschätzten Kurve des amorphen Halos ergibt den Signalanteil, der auf den kristallinen Strukturen beruht. Diese Differenzkurven sind für die Granulatproben des TODI-TPUs und des MDI-TPUs in Abb. 7.4 dargestellt.

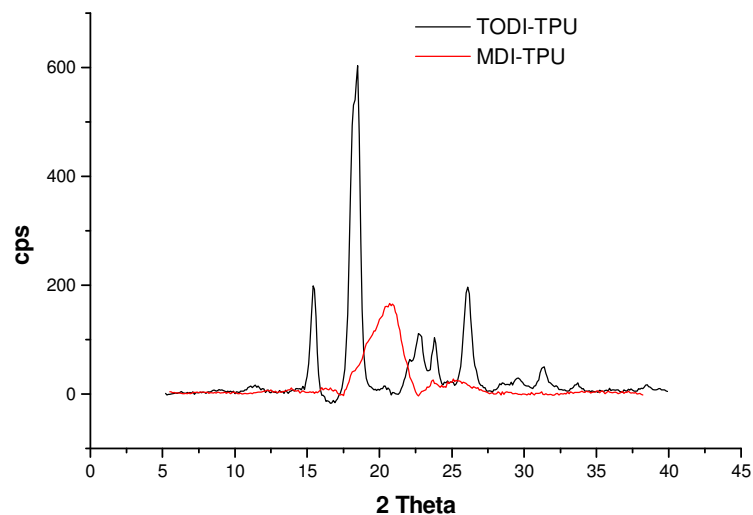


Abb. 7.4: Darstellung der Differenzkurven von MDI-TPU- und TODI-TPU-Granulatproben: der ermittelte Halo-Anteil wurde von der gemessenen WAXS-Kurve abgezogen.

Die Differenzkurve des TODI-TPUs zeigt ausgeprägte Röntgenreflexe mit konkretem Streuwinkel und einer guten Basislinie. Dies lässt darauf schließen, dass die Abschätzung des Halosignals bei den TODI-TPU-Proben eine gute Näherung war. Das Differenzsignal der MDI-TPU-Probe zeigt keine stark ausgeprägten und separaten Röntgenreflexe, sondern zwei sehr breite Signale. Dies lässt auf eine sehr uneinheitliche, viel weniger geordnete Kristallstruktur schließen. Dieses Verhalten entspricht dem von *Bonart* beschriebenen parakristallinen Verhalten der TPUs (vgl. Abschnitt 1.7). Eine weitere Erklärung für die breiten MDI-TPU-WAXS-Signale kann in der Kristallitgröße liegen. Wenn die Kristallite sehr klein sind, können die Signale auch aufgrund von Randeffekten verbreitert werden. Eine weitere Erklärung für dieses breite WAXS-Signal kann darin liegen, dass die MDI-TPUs eine flüssigkristalline Phase bilden, die beim Abkühlen eingefroren wird und nicht in der Lage ist, kristalline Strukturen zu bilden. Die Form der Differenzkurve zeigt, dass es im Fall der MDI-TPU-Proben nur schwer möglich ist, den Haloanteil der gemessenen WAXS-Kurve genau zu bestimmen. Trotzdem wurde der Versuch unternommen, den Anteil an amorphen und kristallinen Materialbereichen der TPU-Proben aus den WAXS-Kurven zu ermitteln. Hierzu wurde wiederum die Differenz der Fläche unter dem gemessenen Gesamtsignal und der Fläche der abgeschätzten Halo-Kurve als Maß für den kristallinen Anteil in den Proben genommen. Aus dem Verhältnis der

Signalflächen des abgeschätzten amorphen Halosignals und des hieraus abgeleiteten kristallinen Signalanteils wurde erneut eine Abschätzung der Volumenanteile an kristallinen und amorphen Materialbereichen durchgeführt (Tab. 7.1).

Tab. 7.1 Abschätzung des kristallinen Anteils aus den Flächen der WAXS-Signale
(Stoffmengenverhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

| Probe | MDI-TPU | | | TODI-TPU | | |
|---|----------|-------------------------|-------------------------|----------|--------------------------|-------------------------|
| Prüfkörper | Granulat | Spritzguss- platte 1 | Spritzguss- platte 2 | Granulat | Spritzguss - platte 1 | Spritzguss- platte 2 |
| Fläche gesamt | 3695 | 2547 | 4387 | 5342 | 3394 | 2750 |
| Fläche Halo | 3123 | 2038 | 3534 | 4150 | 2770 | 2281 |
| Differenz | 572 | 509 | 853 | 1192 | 624 | 469 |
| Kristalliner Anteil (WAXS) | 15% | 20% | 20% | 22% | 18% | 17% |
| Hartsegmentanteil aus Rezept (Volumen) | 44% | 44% | 44% | 38% | 38% | 38% |
| Anteil an kristallinen Hartsegmenten | 34 | 45 | 44 | 58 | 47 | 47 |

In Tab. 7.1 sind die Flächen der WAXS-Signale und die daraus grob abgeschätzten kristallinen Anteile aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass das TODI-TPU-Granulat einen tendenziell höheren kristallinen Anteil besitzt als das MDI-TPU. Der kristalline Anteil in den Spritzgussplatten ist für beide TPU-Typen vergleichbar. In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die kristallinen Strukturen in TPUs nur von den Hartsegmenten gebildet werden. Vergleicht man den Hartsegmentvolumenanteil der untersuchten TPUs, wie er sich aus den Rezepturen ergibt, mit dem Anteil an kristallinen Materialbereichen, bestimmt aus den WAXS-Messungen, so kann festgestellt werden, dass bei den TODI-TPU ein höherer Anteil der Hartsegmente eine kristalline Struktur bildet als bei den MDI-TPUs. Dies gilt insbesondere für die Granulatproben. In den

Spritzgussproben ist der Anteil an kristallinen Hartsegmenten für TODI-TPUs und MDI-TPUs beinahe gleich groß.

WAXS-Untersuchungen von TPUs mit Hartsegmenten aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und Hydrochinon-Dioxyethylether und solchen mit Hartsegmenten aus 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat und 1,4-Butandiol sind nicht bekannt. Daher können die WAXS-Signale keiner konkreten Struktur zugeordnet werden. Eine genaue Beschreibung der Kristallstruktur der verwendeten TPUs war auch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Kristallitstrukturen von TPU mit Hartsegmenten aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und 1,4-Butandiol sind hingegen schon intensiv untersucht worden und in der Literatur beschrieben^{132,133}.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben weisen eine ähnliche nanoskopische Feinstruktur auf, da die Zusammensetzung der Proben bezüglich Hart- und Weichsegmentkonzentration und Aufbau nicht geändert wurde.

7.2 Phasenseparation und kristalline Überstruktur

Die Auswertung der WAXS-Messungen hat gezeigt, dass sich die kristalline Phase der hergestellten TODI-TPUs offensichtlich deutlich von der kristallinen Phase der synthetisierten MDI-TPUs unterscheidet. In den folgenden Abschnitten soll daher diskutiert werden, wie sich die Unterschiede in der kristallinen Struktur auf die Phasenseparation und auf die Ausbildung einer kristallinen Überstruktur auswirken. In verschiedenen vorangegangenen Arbeiten wurde beschrieben, dass TPU, die eine ähnliche Zusammensetzung besitzen, wie die hier untersuchten, zu einer Phasenseparation neigen⁷³. Die Bewertung der Phasenseparation der hier untersuchten MDI-TPUs und TODI-TPUs erfolgte anhand von DSC- und DMTA-Messungen. Eine weitere Methode zur Bewertung der Phasenseparation ist die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)^{134,135}.

7.2.1 Phasenseparation und thermisches Verhalten

Ziel dieser Arbeit war es, ein alternatives Hartsegment zum TODI/1,4-Butandiol zu finden, das eine vergleichbare thermische Stabilität besitzt und zu einer vergleichbaren Phasenseparation und Kristallinität führt. In Abb. 7.5 und Abb. 7.6 sind die DSC-Messkurven des ersten Aufheizens von -100°C auf 300°C von Granulatproben und Spritzgussplatten der beiden untersuchten TPU-Typen aufgeführt.

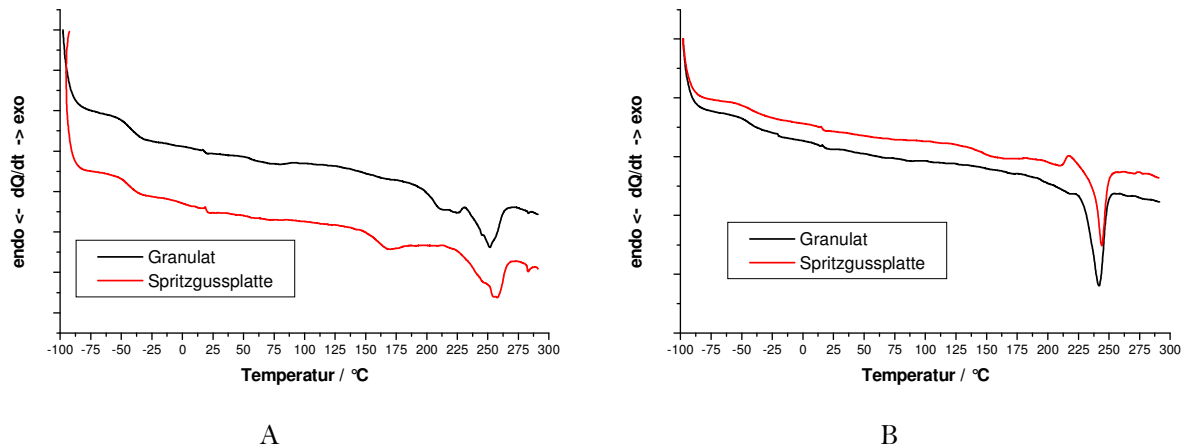


Abb. 7.5: Vergleich der DSC-Kurven des ersten Aufheizens von TODI-TPU- (A) und MDI-TPU- (B) Granulat und Spritzgussplatten ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

Die Auswertung des Glasübergangsbereichs ergibt eine mittlere Glasübergangstemperatur T_g von -46°C für das TODI-TPU und eine T_g von -40°C für die MDI-TPUs. Der Schmelzbereich der beiden TPU-Typen liegt oberhalb von 200°C. Interessant ist, dass der Schmelzpeak der hier untersuchten MDI-Proben wesentlich schärfer ist als der Schmelzpeak der TODI-Proben, obwohl die WAXS-Ergebnisse zeigen, dass die TODI-TPUs kristalline Strukturen mit einem höheren Ordnungszustand besitzen. Zu erkennen ist weiterhin, dass sich die Kurvenverläufe von den Granulat- und Spritzgussproben leicht unterscheiden. Hierauf wird in den nachfolgenden Abschnitten näher eingegangen. Zur besseren Veranschaulichung der Unterschiede im thermischen Verhalten wurden in Abb. 7.6 die DSC-Kurven von Spritzgussplatten eines TODI-TPUs und eines MDI-TPUs gemeinsam dargestellt. Anhand dieser Gegenüberstellung sollen zum einen die beobachteten Phasenübergänge diskutiert und den möglichen Strukturelementen der TPUs zugeordnet werden. Zum anderen sollen die wesentlichen Unterschiede der TODI-TPUs und der MDI-TPUs beschrieben und diskutiert werden.

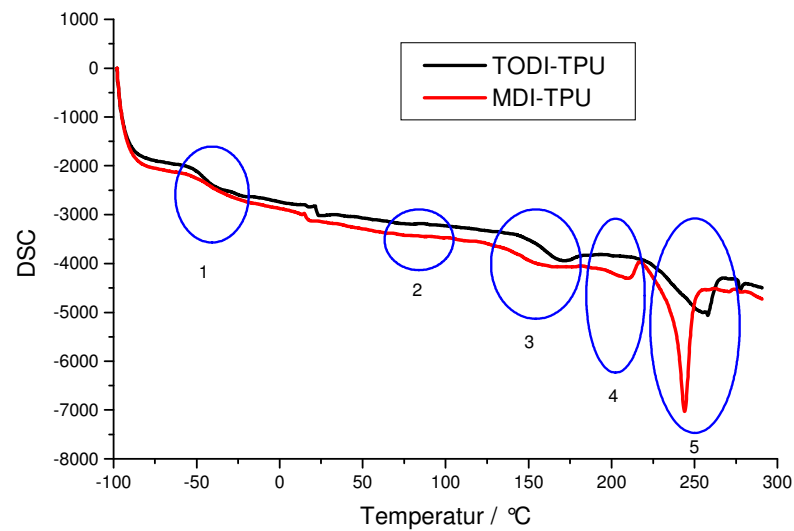


Abb. 7.6: Gemeinsame Darstellung der DSC-Kurven von TODI-TPU- und MDI-TPU-Spritzgussplatten ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

Man kann fünf Bereiche in den DSC-Kurven erkennen¹³⁶⁻¹³⁸:

- Bereich 1: Er beschreibt den Glasübergangsbereich (T_g) der Weichphase. Seine Position ist ein Hinweis auf das Ausmaß der Phasenseparation¹³⁹: Je niedriger T_g , umso besser sind die Weich- und die Hartphase separiert. Die mittlere Glasübergangstemperatur T_g des TODI-TPUs liegt bei ca. -46°C und die des MDI-TPUs bei ca. -40°C . Somit liegt die Weichphase im TODI-TPU reiner und homogener vor als im MDI-TPU. Dies lässt auf eine bessere Phasenseparation der Hartphase und der Weichphase bei den TODI-TPUs schließen.
- Bereich 2: Hier könnte der Schmelzbereich einer Mischphase aus Weich- und Hartsegment oder der Erweichungsbereich der reinen Weichphase sein, wenn diese kristallin vorlägen^{98,130,131}.
- Bereich 3: Hier könnte ein Schmelzbereich von einer Mischphase aus Weichsegment und Hartsegment mit höherem Hartsegmentanteil sein. Diese Mischphase hat bei den TODI-TPUs einen um ca. 10°C höher liegenden Wert, was auf eine höhere thermische Stabilität hinweisen könnte.
- Bereich 4: Hier sollte der Schmelzpunkt der von *Bonart* beschriebenen parakristallinen Phase der Hartsegmente liegen⁸⁰.
- Bereich 5: Dieser Bereich zeigt den Hauptschmelzpeak und beschreibt das Aufschmelzen der kristallinen Hartphase, die auch Sphärolithe bildet.

Die These, dass es sich bei dem Schmelzbereich zwischen 220°C bis 270°C der DSC-Kurven aus Abb. 7.6 um das Aufschmelzen der sphärolithbildenden Hartsegmentkristallite handelt, wurde auch durch die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von TPU-Proben bestätigt, die auf einem beheizbaren Objektträger mit einer Heizrate von 10K/min von Raumtemperatur auf 300°C aufgewärmt wurden. Es konnte beobachtet werden, dass die Sphärolithstrukturen bei den MDI-TPUs und TODI-TPUs im Temperaturbereich von ca. 230°C bis 280°C aufschmelzen. Ausgewählte polarisationsmikroskopische Aufnahmen aus diesem Temperaturbereich sind für das MDI-TPU in Abb. 7.7 dargestellt.

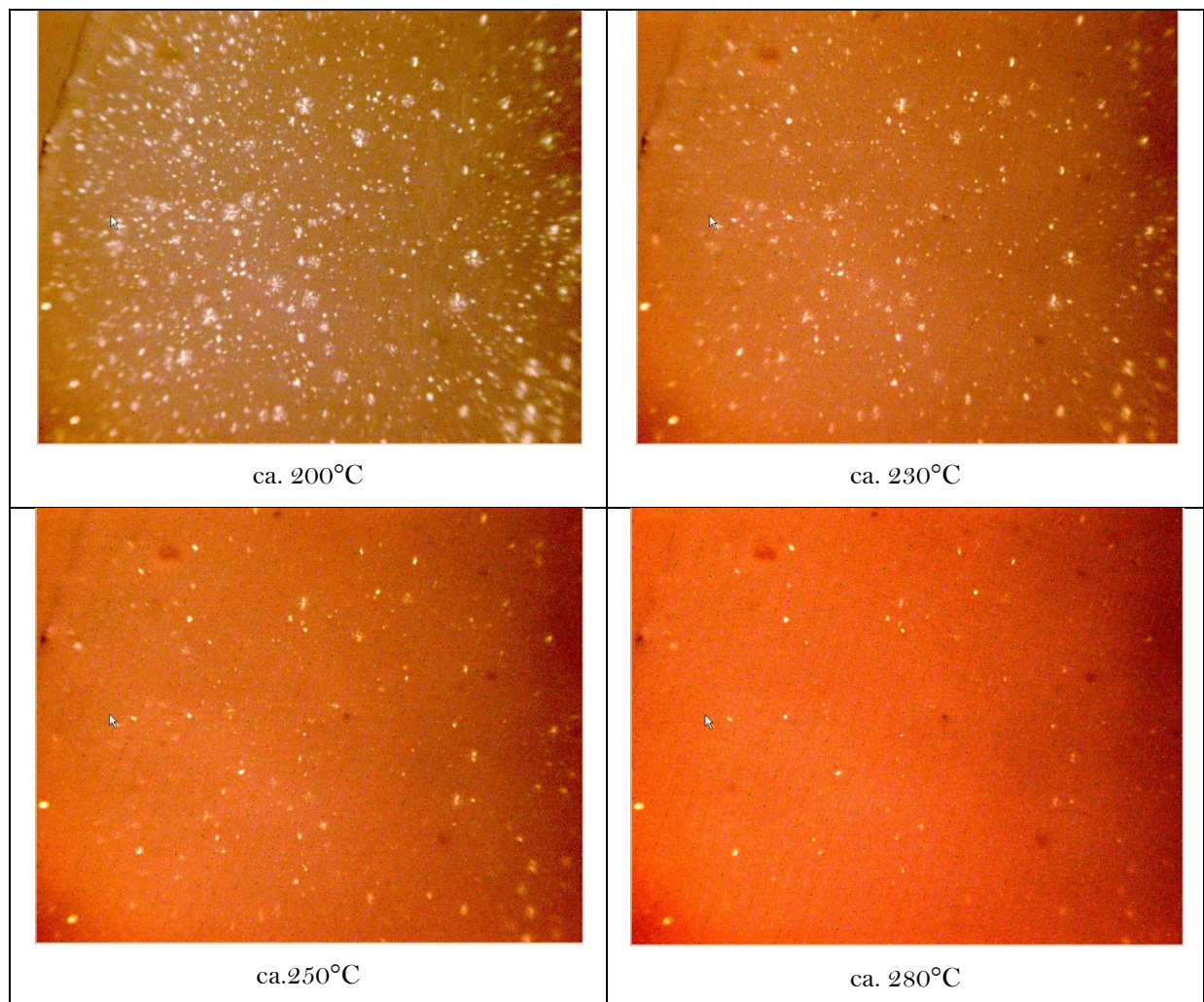


Abb. 7.7: Polarisationsmikroskopaufnahmen einer MDI-TPU-Spritzgussplatte mit $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06 bei unterschiedlichen Temperaturen

In der Polarisationsmikroskopaufnahme der MDI-TPU-Spritzgussplatte bei 200°C ist noch eine deutliche Sphärolithstruktur zu erkennen. Bei 230°C sind deutlich weniger Sphärolithe erkennbar. Ein großer Teil der Sphärolithe, insbesondere der kleinen Sphärolithe, ist aufgeschmolzen. Bei 250°C sind nur noch sehr wenige Sphärolithe zu erkennen und bei 280°C sind keine Sphärolithe mehr

vorhanden. Die Probe ist vollständig aufgeschmolzen. Dies beweist, dass der DSC-Schmelzpeak, der im Temperaturbereich von 230°C bis 280°C liegt, den kristallinen Strukturen, die die Sphärolithe bilden, zuzuordnen ist.

Die Ergebnisse der DSC-Messungen zeigen, dass die Phasenseparation und die thermische Stabilität (Lage des Aufschmelzbereichs) der MDI-TPUs in etwa vergleichbar sind mit denen der TODI-TPUs. Dies gilt sowohl für die Gießplatten (Granulat) als auch für die spritzgegossenen Proben. Das TODI-TPU zeigt allerdings einen etwas tieferen T_g der Weichphase und einen höheren Schmelzbereich der Hartphase als das MDI-TPU. Dies deutet auf eine bessere Phasenseparation und eine etwas höhere thermische Beständigkeit der TODI-TPUs hin.

Eine weitere Methode zur Bewertung der Phasenseparation ist die DMTA-Messung. Die Temperaturabhängigkeit des Verlustwinkels $\tan \delta$ und die Lage des Maximums der $\tan \delta$ -Temperatur-Kurve lassen Aussagen über die Phasenseparation zu. Die Lage des Maximums von $\tan \delta$ beschreibt den Glasübergangspunkt T_g und somit die Reinheit der Weichsegmentphase (siehe Diskussion der DSC-Kurven). Die Breite des $\tan \delta$ -Temperatur-Maximums zeigt, ob eine scharfe Phasengrenze oder ein breiter Übergangsbereich zwischen den Phasen vorliegt. Je breiter das $\tan \delta$ -Temperatur-Maximum, desto ausgedehnter ist der Phasenübergangsbereich.

In Abb. 7.8 sind vergleichende DMTA-Messungen von Spritzgussplatten aus TODI-TPU und MDI-TPU dargestellt. DMTA-Messungen an Gießplatten waren nicht möglich, da keine geeigneten Probekörper präpariert werden konnten.

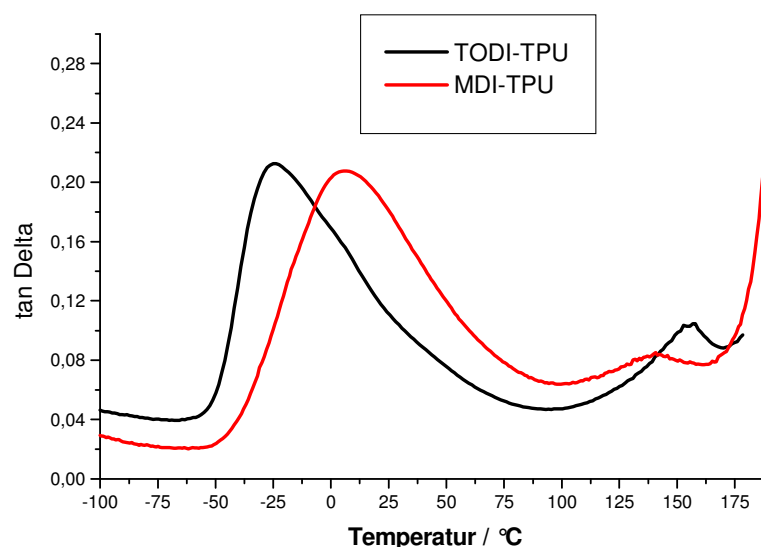


Abb. 7.8: Gemeinsame Darstellung von DMTA-Kurven, die an spritzgegossenen Probekörpern von TODI-TPU und MDI-TPU bestimmt wurden.

Es ist zu erkennen, dass der $\tan \delta$ -Temperatur-Verlauf der TODI-TPUs und der MDI-TPUs erkennbar unterschiedlich ist. Das $\tan \delta$ -Maximum des TODI-TPUs liegt bei einer niedrigeren Temperatur als das der MDI-TPUs. Dies konnte auch schon bei den DSC-Messungen beobachtet werden. Des Weiteren ist das $\tan \delta$ -Temperatur-Maximum der MDI-TPU-Probe breiter als das der TODI-TPU-Probe. Beides sind Zeichen für eine bessere Phasenseparation der TODI-TPUs. Ein breiter Kurvenverlauf des $\tan \delta$ -Temperatur-Maximums kann z.B. entstehen, wenn sich an den Phasengrenzen eine Mischphase aus Hart- und Weichsegmenten bildet. Die Weichsegmente, die in der Mischphase des Übergangs von Hartsegmentphase und Weichsegmentphase enthalten sind, besitzen eine höhere Glasübergangstemperatur als jene Weichsegmente, die in der reinen Weichphase enthalten sind. Ein breiter Übergangsbereich von „reiner“ Weichphase zu „reiner“ Hartphase führt zu einem Gradienten in der Kettenbeweglichkeit der Weichsegmente und somit zu einem Gradienten im T_g . Das hat für das gesamte System eine breite T_g -Verteilung zur Folge und ein breites Maximum im $\tan \delta$ -Temperatur-Verlauf. Des Weiteren wird der Schmelzpunkt der durch Weichsegmenteinlagerung gestörten kristallinen Hartsegmente im Übergangsbereich der Hart-Weichphase zu niedrigerer Temperatur hin verschoben. Für die Ausbildung der Phasengrenze bei Block- bzw. bei Muliblockcopolymeren ist unter anderem die Unverträglichkeit der Blöcke verantwortlich (vgl. Abschnitt 1.6.2). Bei gleicher Blocklänge und höherer Verträglichkeit bilden sich weniger scharfe Grenzflächen zwischen den beiden Phasen aus. Dies bedeutet, dass es größere Bereiche gibt, die aus beiden Blöcken der Blockcopolymeren aufgebaut sind. Anhand der bisher beschriebenen Ergebnisse scheint das Hartsegment der MDI-TPUs eine höhere Verträglichkeit mit dem Caprolactonblock zu besitzen als das Hartsegment der TODI-TPUs. Dies könnte über die Bestimmung der Löslichkeitsparameter der einzelnen Blöcke überprüft werden. Des Weiteren fördert das höhere Kristallisationsbestreben der TODI-Hartsegmente, wie es im vorigen Abschnitt diskutiert wurde, eine stärkere Phasenseparation. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass der Energiegewinn bei der Ausbildung von kristallinen Strukturen der Hartsegmente für das TODI-System größer ist als der Entropieverlust, der durch die Ausbildung von scharfen Phasengrenzen bewirkt wird. Eine weitere Erklärung für die gut ausgebildeten Hartphasen des TODI-TPUs kann in der schon beschriebenen Tendenz der TODI-1,4-Butandiol-Hartsegmente zur Ausbildung von thermotrop-flüssigkristallinen Phasen liegen. Das bedeutet, dass sich die TODI-Hartsegmente schon in der Schmelze orientieren und flüssigkristalline und damit phasenseparierte Strukturen bilden, die beim Abkühlen zur Bildung von scharf begrenzten kristallinen Hartsegmentphasen führen.

7.2.2 Ausbildung der Sphärolithstruktur

Wenn man Dünnschnitte von TODI-TPUs und MDI-TPUs, wie in Abb. 7.9 dargestellt, miteinander vergleicht, so kann man im Polarisationsmikroskop unterschiedliche Sphärolithgrößen erkennen. Das Granulat des TODI-TPUs zeigt bei gleicher Vergrößerung größere Sphärolithe als das Granulat des MDI-TPUs. Bei den Spritzgussplatten besitzt das TODI-TPU wieder die größeren Sphärolithe. Allgemein hat sich gezeigt, dass die TODI-TPUs stärker zur Ausbildung von kristallinen Überstrukturen in Form von Sphärolithen neigen als die entsprechend hergestellten MDI-Typen.

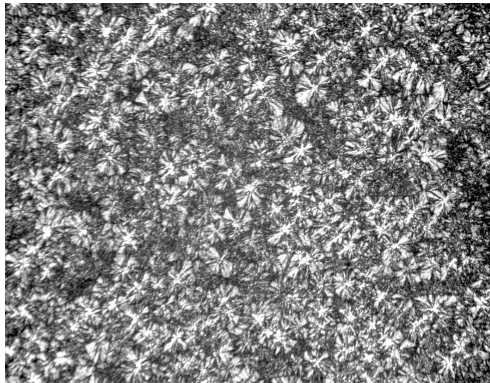
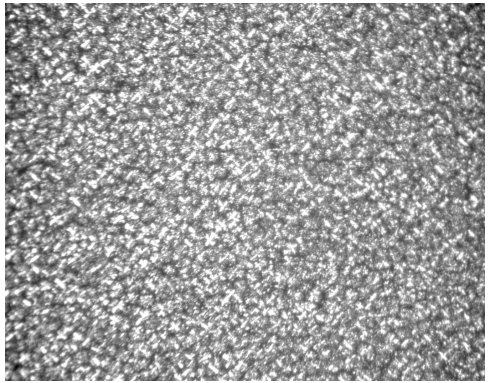
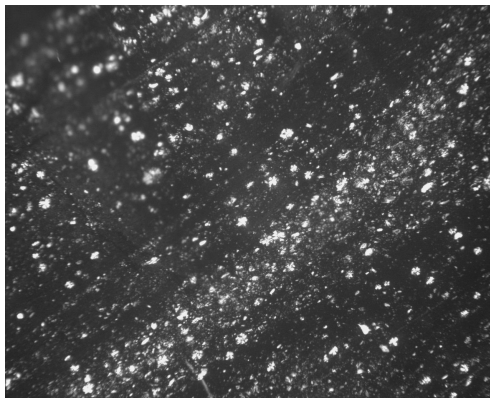
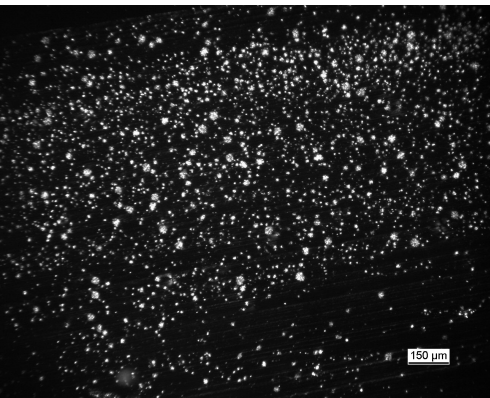
| | TODI-TPU | MDI-TPU |
|--------------------------|---|--|
| Granulat / Gießplatte |  |  |
| Spritzguss- platte |  |  |

Abb. 7.9: Gemeinsame Darstellung der Polarisationsmikroskopaufnahmen von TODI-TPU-Dünnschnitten mit MDI-TPU-Dünnschnitten

In Abb. 7.10 sind Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen von TPU-Spritzgussplatten dargestellt. Man kann deutlich die Sphärolithstrukturen von MDI-TPU und TODI-TPU erkennen. Die hartsegmentreiche Phase ist dunkel dargestellt, da hier aromatische Struktureinheiten vorliegen, die mit RuO_4 angereichert sind¹⁴⁰. Weiterhin kann man außerhalb der Sphärolithe eine Hell-Dunkel-

Maserung erkennen, die auf eine Phasenseparation von Hart- und Weichsegment hinweist, bei der die hartsegmentreiche Phase keine kristalline Überstruktur aufweist. Vergleicht man die Bilder a und b, so sieht man, dass der Aufbau der MDI/HQEE-Sphärolithe sehr gut dem theoretischen Modell entspricht, zumal hier zufällig durch die Mitte des Sphärolithen geschnitten wurde. Der Sphärolith in Bild c hat ein etwas anderes Erscheinungsbild, weil er nicht mittig geschnitten wurde.

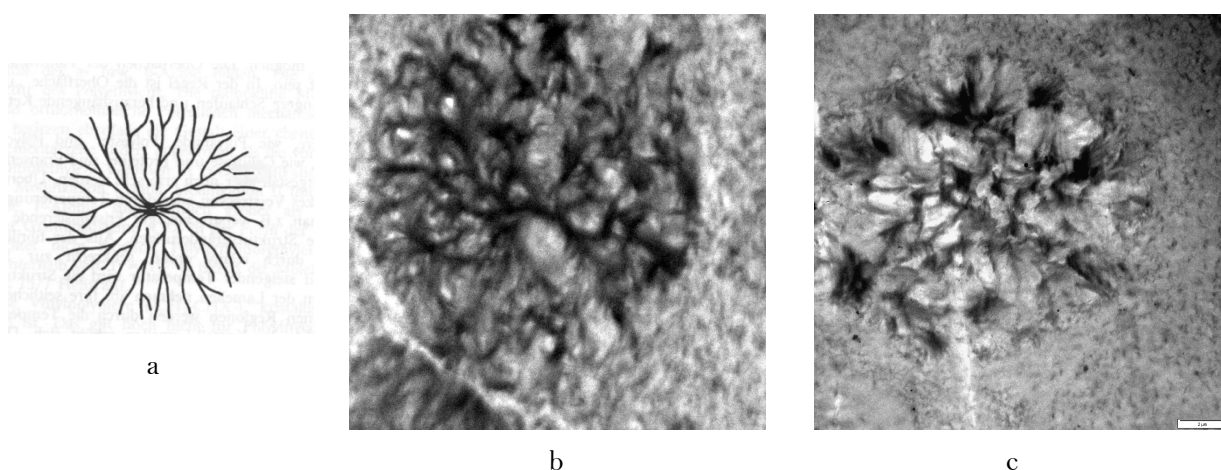
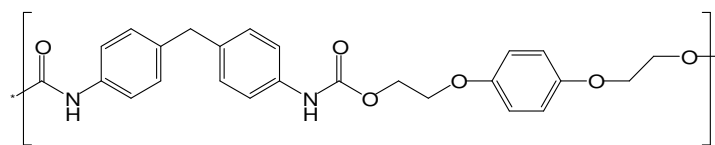


Abb. 7.10: TEM-Aufnahmen von TPU-Spritzgussplatten: a) Sphärolithmodell; b) MDI-TPU-Sphärolith; c) TODI-TPU-Sphärolith

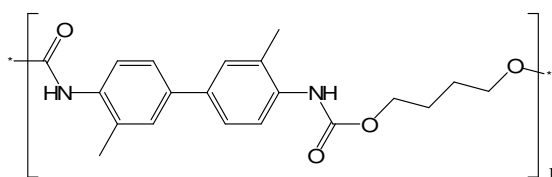
7.2.3 Diskussion der Auswirkung der Variation von Polyurethanblöcken auf die Morphologie der Multiblockcopolymeren

In den Abschnitten zuvor wurde gezeigt, dass sich die TODI-TPUs und die MDI-TPUs in ihrer kristallinen Struktur und ihrem thermischen Verhalten unterscheiden. Als Ursache hierfür kommt in erster Linie die unterschiedliche Hartsegmentstruktur in Frage. Daher soll dieser Aspekt jetzt noch einmal intensiver diskutiert werden. In Schema 7.1 sind dazu die Hartsegmentstrukturen des MDI-TPUs und des TODI-TPUs dargestellt. Wie in Abschnitt 5.3 schon ausführlich beschrieben, lässt der Aufbau des TODI-Moleküls aufgrund der Direktverknüpfung von zwei Phenylgruppen in para-Stellung auf eine starre und stäbchenförmige Struktur schließen. Somit sollte das TODI-Molekül zur Ausbildung von flüssigkristallinem Verhalten befähigt sein. Die Ausbildung von flüssigkristallinen Strukturen der TODI-1,4-Butandiol-Hartsegmente kann dabei schon während der Synthese der TODI-TPUs im noch flüssigen Reaktionsgemisch erfolgen. Diese flüssigkristallinen Strukturen im Reaktionsgemisch können sowohl die Phasenseparation als auch die Ausbildung von kristallinen Mikrostrukturen und kristallinen Überstrukturen in Form von Sphärolithen begünstigen. Somit kann die Bildung von flüssigkristallinen Strukturen der TODI-1,4-Butandiol-Hartsegmente bei der Synthese und bei der thermoplastischen Verarbeitung in der Schmelze die Hauptursache für die sehr

guten thermischen und mechanischen Eigenschaften der TODI-TPUs sein. Im Gegensatz zum TODI sind die Phenylgruppen des MDIs über eine CH₂-Brücke miteinander verbunden, was zu einer Winkelung und einer höheren Beweglichkeit dieser Struktur führt. Die Hydrochinon-Dioxyethylether-Einheit ist im Vergleich zum 1,4-Butandiol durch die aromatische Struktur sterisch anspruchsvoller.



MDI-TPU



TODI-TPU

Schema 7.1: Darstellung der Hartsegmente des MDI-TPUs und des TODI-TPUs

Hierdurch kann die Ausbildung von hochgeordneten Strukturen beziehungsweise die Bildung von flüssigkristallinen Strukturen je nach Dominanz der Effekte behindert oder befördert werden. Dies kann die Ursache dafür sein, dass die MDI/HQEE-TPUs sowohl bei der Synthese als auch bei der thermoplastischen Verarbeitung weniger leicht Überstrukturen in Form von Sphärolithen bilden. In den folgenden Abschnitten soll untersucht werden, ob es möglich ist, die Morphologie der MDI-TPUs durch Variation der Rezeptur, der Herstellungs- und der Verarbeitungsbedingungen so zu modifizieren, dass das thermische und mechanische Verhalten der TODI-TPUs erreicht werden kann. Hierbei gilt es Wege zu finden, die zu einem ähnlich positiven Einfluss auf die Ausbildung von kristallinen Überstrukturen und der Phasenseparation führen, wie dies durch das flüssigkristalline Verhalten der TODI-1,4-Butandiol-Hartsegmente der Fall ist.

7.3 Einfluss der Rezeptur auf die Morphologie und die Eigenschaften

In den vorausgehenden Abschnitten wurde der prinzipielle Einfluss des Hartsegmentaufbaus auf die Morphologie von TODI- und MDI-TPUs diskutiert. Es wurde aufgezeigt, dass das TODI-TPU aufgrund des flüssigkristallinen Verhaltens im Reaktionsgemisch und in der Schmelze eine gute Phasenseparation und eine ausgeprägte kristalline Struktur begünstigt. In Abschnitt 5 wurde weiter gezeigt, dass das Verhältnis von Isocyanatgruppen zu HO-Funktionen bei der Synthese der TODI-Multiblockcopolymeren keinen erkennbaren Einfluss auf die Sphärolithbildung und die Phasenseparation hat. Des Weiteren konnte aufgrund der Unlöslichkeit der TODI-TPUs kein Einfluss des Verhältnisses von Isocyanatgruppen zu HO-Funktionen auf das Molekulargewicht der TODI-TPUs nachgewiesen werden. Ein Überschuss an Isocyanatgruppen sollte aufgrund der Bildung von Allophanatstrukturen zu verzweigten und hochmolekularen Molekülen führen. Ein Unterschuss an Isocyanatgruppen sollte zu linear aufgebauten und kürzeren Molekülen führen. Die Struktur der TPU-Moleküle (verzweigt und hochmolekular oder linear und kurzkettig), sollte die Phasenseparation und die Bildung von kristallinen Strukturen jedoch stark beeinflussen. Beim TODI-TPU kann es sein, dass der positive Effekt des flüssigkristallinen Verhaltens auf die Kristallisation so dominant ist, dass der Einfluss der Molekülstruktur auf die sich ausbildende Morphologie nicht beobachtet werden kann. Bei TPU auf Basis von MDI und HQEE, die kein oder nur ein gering ausgeprägtes flüssigkristallines Verhalten zeigen, könnte der Einfluss der Molekülstruktur und damit des Verhältnisses von Isocyanatgruppen zu HO-Funktionen wesentlich dominanter sein. Über die gezielte Beeinflussung der Molekülstruktur könnte somit eine Möglichkeit bestehen, die Sphärolithbildung zu beeinflussen. Unverzweigte und kürzere Moleküle sollten aufgrund ihrer besseren Beweglichkeit und geringeren sterischen Hinderung besser phasenseparieren und leichter kristalline Überstrukturen bilden als verzweigte und hochmolekulare. Somit sollten MDI-TPUs mit einem Unterschuss an Isocyanatgruppen mehr und stabilere Sphärolithe bilden als solche TPU mit einem Isocyanatüberschuss. Daher wurden in einem ersten Schritt weitere MDI-TPUs mit unterschiedlichen Verhältnissen von Isocyanatgruppen zu HO-Funktionen synthetisiert (siehe hierzu Tab. 6.1). Die Synthese erfolgte wie bei den TODI-TPUs in einem Zweistufen-Verfahren. Die Untersuchungen wurden an Spritzgussplatten durchgeführt, die unter milden Bedingungen erzeugt wurden (siehe Abschnitt 7.4).

Da in den folgenden Abschnitten der Einfluss der Molekülstruktur und der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften mit untersucht werden sollte, werden grundsätzlich nur die Analysen von spritzgegossenen Probekörpern diskutiert. Wenn es für den weiteren Erkenntnisgewinn notwendig ist, werden Vergleiche mit den Gießplatten durchgeführt.

7.3.1 Einfluss der Stoffmengenverhältnisse auf das Molekulargewicht

In Abschnitt 5.3 wurde der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf die Morphologie und das thermische Verhalten bei den TODI-TPUs diskutiert. Jetzt sollte untersucht werden, welchen Einfluss das Stoffmengenverhältnis auf die Morphologie, das Molekulargewicht und das thermische Verhalten der MDI-TPUs hat. In Abb. 7.11 und Abb. 7.12 ist der Einfluss der Mengenverhältnisse der NCO- und OH-Funktionen auf das Molekulargewicht für die beiden TPU-Typen dargestellt.

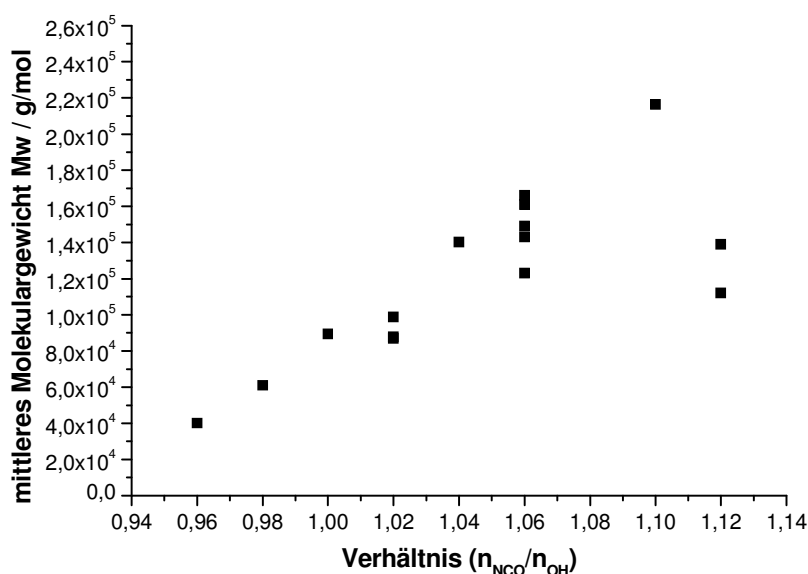


Abb. 7.11: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts vom Mengenverhältnis der NCO- und OH-Funktionen für MDI-TPU (gemessen an getemperten Spritzgussplatten)

Bei den MDI-TPUs wurden für die Mengenverhältnisse von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,02, 1,06 und 1,12 mehrere Ansätze zur Bewertung der Reproduzierbarkeit synthetisiert. Es ist zu erkennen, dass die mittleren Molekulargewichte der unterschiedlichen Ansätze eines Mengenverhältnisses von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen leicht variieren. Mit zunehmendem Überschuss an NCO-Gruppen im Reaktionsgemisch nimmt das mittlere Molekulargewicht zu. Diese Molekulargewichtszunahme ist, wie in Abschnitt 1 beschrieben, auf die Bildung von Allophanat zurückzuführen¹⁴¹. Der Molekulargewichtsanstieg ist besonders stark bei den MDI-TPUs zu beobachten. Die geringeren Werte, die für das Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen von 1,12 festgestellt werden, können auf die schlechte Löslichkeit dieser Proben zurückgeführt werden. Hochmolekulare Bestandteile oder auch vernetzte Strukturen, die durch die Bildung von Allophanatstrukturen erzeugt werden, konnten nicht gelöst werden und wurden somit auch nicht mittels GPC detektiert.

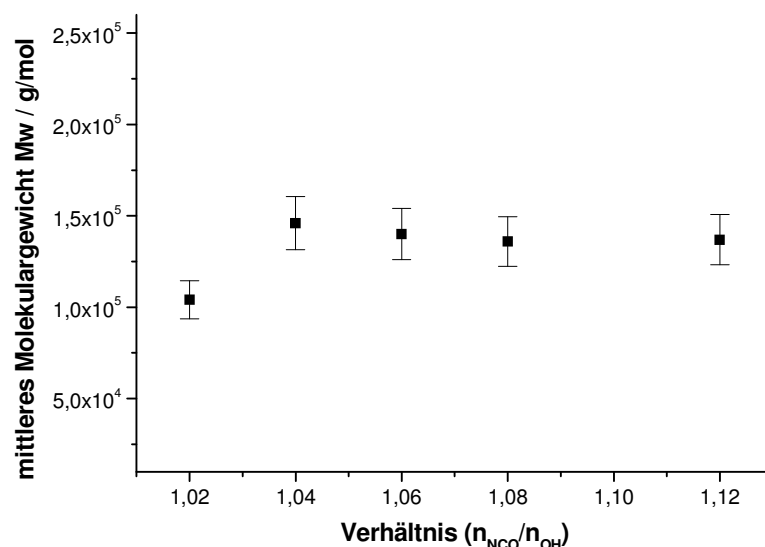


Abb. 7.12: Abhängigkeit des mittleren Molekulargewichts vom Mengenverhältnis der NCO- und OH-Funktionen für TODI-TPU (gemessen an getemperten Spritzgussplatten)

Bei den TODI-TPUs ist eine Änderung des Molekulargewichts mit größer werdendem Isocyanatüberschuss ab einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen von 1,04 nicht feststellbar. Dies ist wie bei den MDI-TPUs mit einem Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen von 1,12 darauf zurückzuführen, dass sich die TODI-TPUs mit höherem Isocyanatüberschuss nicht mehr ausreichend gelöst haben.

7.3.2 Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf die Phasenseparation und die kristalline Überstruktur

In diesem Teil der Arbeit sollte untersucht werden, inwiefern die Sphärolithbildung und die Sphärolithkonzentration der synthetisierten thermoplastischen Polyurethane durch das Mengenverhältnis von Isocyanat- zu Hydroxyfunktionen und durch die Herstellungs- bzw. Verarbeitungsbedingungen beeinflusst werden. Des Weiteren soll der Einfluss der Sphärolithkonzentration auf die mechanischen Eigenschaften der TPU-Proben bestimmt werden. Zur besseren Darstellung und Beurteilung dieser Zusammenhänge musste die bildliche Darstellung der Sphärolithkonzentration aus den Polarisationsmikroskopaufnahmen in einen Zahlenwert umgewandelt werden. Für diesen Zweck wurden vier Kategorien eingeführt. In Abb. 7.13 ist die Zuordnung vorgestellt.


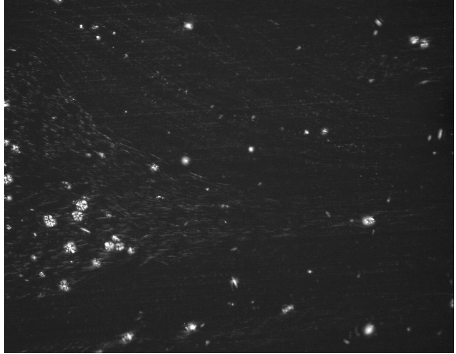
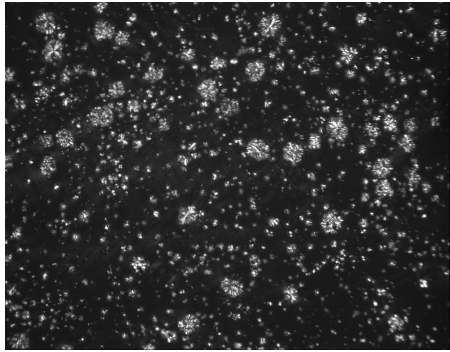
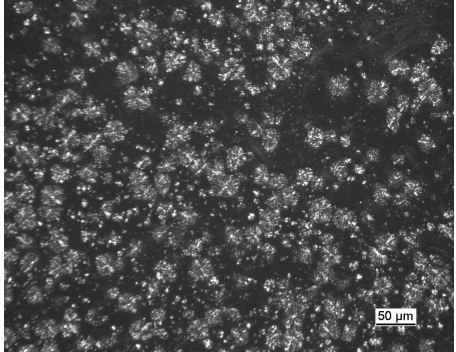
| | | |
|--------------|--|---|
| Beispielbild |  |  |
| Kategorie | 0 = keine Sphärolithe | 1 = wenig Sphärolithe |
| Beispielbild |  |  |
| Kategorie | 2 = einige Sphärolithe | 3 = viele Sphärolithe |

Abb. 7.13: Manuelle Einteilung der Sphärolithkonzentration von TPUs anhand des relativen Flächenanteils von Sphärolithstrukturen auf Polarisationsmikroskopaufnahmen, die mit gleicher Vergrößerung aufgenommen wurden

In Abb. 7.14 sind die Ergebnisse der Polarisationsmikroskopuntersuchungen für die Variation des Stoffmengenverhältnisses bei TODI-TPUs und MDI-TPUs dargestellt.

Der Einfluss des Mengenverhältnisses von NCO- und OH-Funktionen auf die Ausbildung von kristallinen Überstrukturen in Spritzgussplatten bei der zweistufigen Synthese von TODI-TPUs und MDI-TPUs scheint, wie in Abb. 7.14 dargestellt, etwas komplexer zu sein. Bei den TODI-TPUs sind unabhängig von den Mengenverhältnissen von NCO- und OH-Funktionen immer sehr viele Sphärolithe vorhanden, die auch relativ gleichmäßig über die Probe verteilt sind (vgl. Abb. 7.15a). Bei den MDI-TPUs gibt es Proben, die viele gleichmäßig verteilte Sphärolithe besitzen, und Proben, die nur sehr wenige Sphärolithe besitzen. Besonders auffällig ist, dass bei den Wiederholungsansätzen für die Mengenverhältnisse von NCO- und OH-Funktionen von 1,02, 1,06 und 1,12 die Sphärolithstruktur nicht reproduzierbar herstellbar ist.

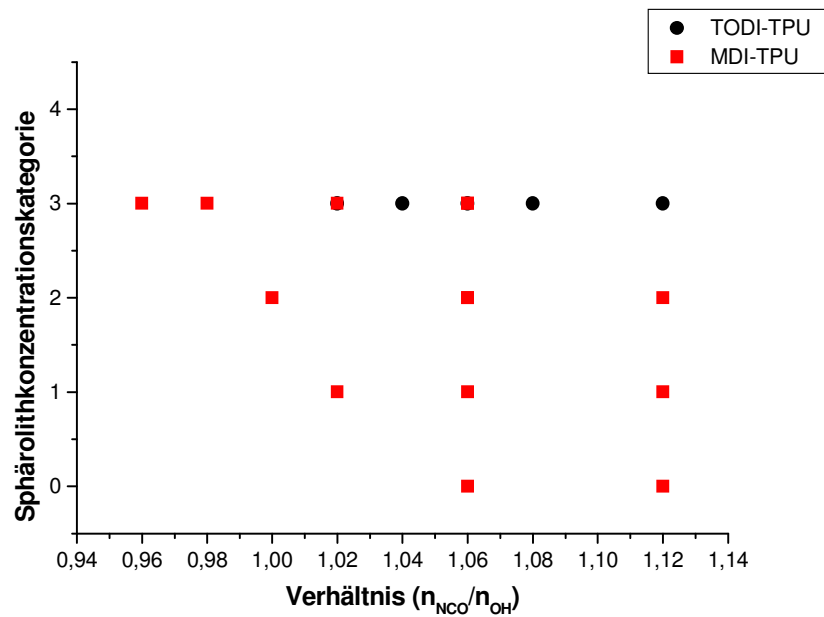


Abb. 7.14: Einfluss des Mengenverhältnisses von NCO- zu HO-Funktionen auf die Sphärolithkonzentration von MDI-TPUs und TODI-TPUs gemessen an getemperten Spritzgussplatten

Dies zeigt, dass die Bildung von kristallinen Überstrukturen bei den MDI-TPUs mit Mengenverhältnissen von NCO- und OH-Funktionen größer eins sehr empfindlich auf kleinste Variationen im Herstellungs- bzw. Verarbeitungsprozess reagiert.

Des Weiteren wird hier nochmals deutlich, dass der Mechanismus, der bei den TODI-TPUs die Ausbildung der kristallinen Überstrukturen bewirkt, sehr dominant ist. Dies stützt die These des positiven Einflusses des flüssigkristallinen Verhaltens der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente auf die Morphologiebildung.

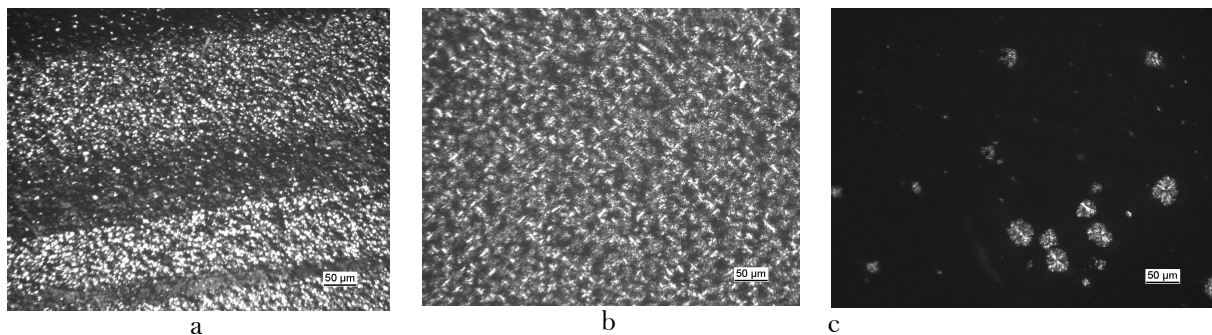


Abb. 7.15: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Spritzgussplatten:
a) TODI-TPU; b) MDI-TPU mit vielen Sphärolithen (Kategorie 3);
c) MDI-TPU mit wenigen Sphärolithen (Kategorie 1).

Für das weitere Verständnis der MDI-TPUs soll nun untersucht werden, wie sich das unterschiedliche Mengenverhältnis und die unterschiedliche Morphologie auf das thermische und mechanische Verhalten auswirken.

7.3.3 Einfluss des Stoffmengenverhältnisses auf das thermische Verhalten

In Abschnitt 5.3 wurde der Einfluss des Mengenverhältnisses von NCO- und OH-Funktionen auf das thermische Verhalten der TODI-TPUs ausführlich beschrieben. Da bei den TODI-TPUs keine Variation der Sphärolithstruktur für unterschiedlich hergestellte Proben beobachtet werden konnte, kann für die TODI-TPUs auch keine Differenzierung zwischen dem thermischen Verhalten von sphärolitharmen und sphärolithreichen Proben unternommen werden. Die Ergebnisse der DSC-Messungen von spritzgegossenen und getemperten TODI-TPUs mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von NCO- und OH-Funktionen sind in Abb. 7.16 nochmals kurz dargestellt.

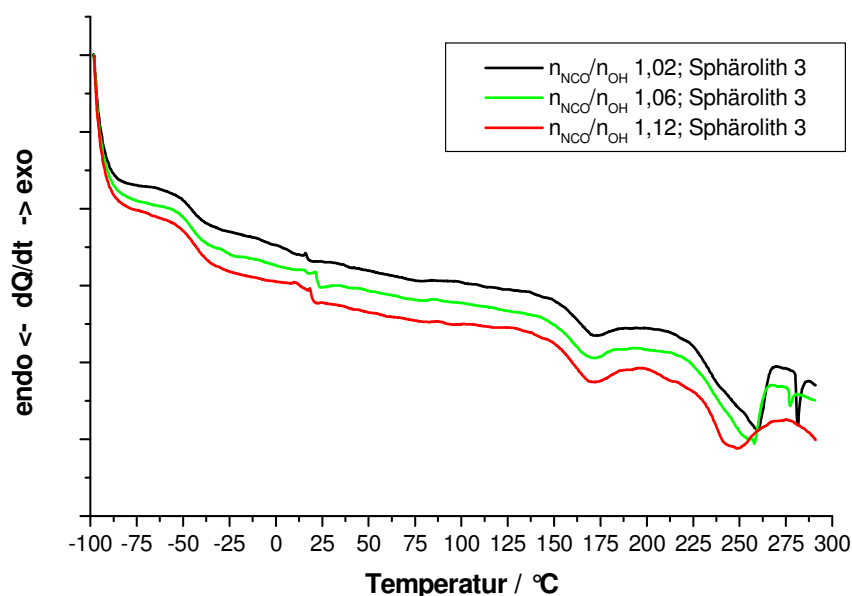


Abb. 7.16: DSC-Kurven von getemperten TODI-TPU-Spritzgussplatten mit variierten Mengenverhältnissen von NCO- und OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

Der Glasübergangsbereich liegt für die untersuchten Proben im gleichen Bereich (ca. -25 bis -50 °C). Bei allen Proben existieren ein endothermer Peak bei ca. 170 °C und ein sehr ähnlicher Schmelzpeak der kristallinen Phase bei ca. 250 °C. Um zum einen den Einfluss der Variation des Stoffmengenverhältnisses der NCO- und OH-Funktionen auf das thermische Verhalten der MDI-

TPUs und zum anderen den Unterschied im thermischen Verhalten von sphärolithreichen und sphärolitharmen MDI-TPUs bewerten zu können, wurden in Abb. 7.17 die DSC-Kurven für Proben mit verschiedenen Mengenverhältnissen der NCO- und OH-Funktionen und unterschiedliche Sphärolithkonzentrationen dargestellt.

In Abb. 7.17 ist zu sehen, dass bei den MDI-TPUs die Unterschiede in den DSC-Kurven weniger in Abhängigkeit vom Stoffmengenverhältnis der Proben zu finden sind. Vielmehr unterscheiden sich die Proben mit vielen Sphärolithen besonders deutlich von denen mit wenigen Sphärolithen. Die Proben mit wenigen Sphärolithen besitzen einen bei höheren Temperaturen liegenden Glasübergangsbereich als die Proben mit vielen Sphärolithen. Dies deutet auf eine schlechtere Phasenseparation von Weich- und Hartsegmentphase der Proben mit wenigen Sphärolithen hin. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der Schmelzbereich der Hartsegmente bei den sphärolitharmen MDI-TPUs aus zwei Peaks mit ähnlicher Intensität besteht, was darauf hindeutet, dass diese Hartsegmente weniger homogen sind. Die sphärolithreichen Proben besitzen nur einen bei höherer Temperatur liegenden Schmelzpeak.

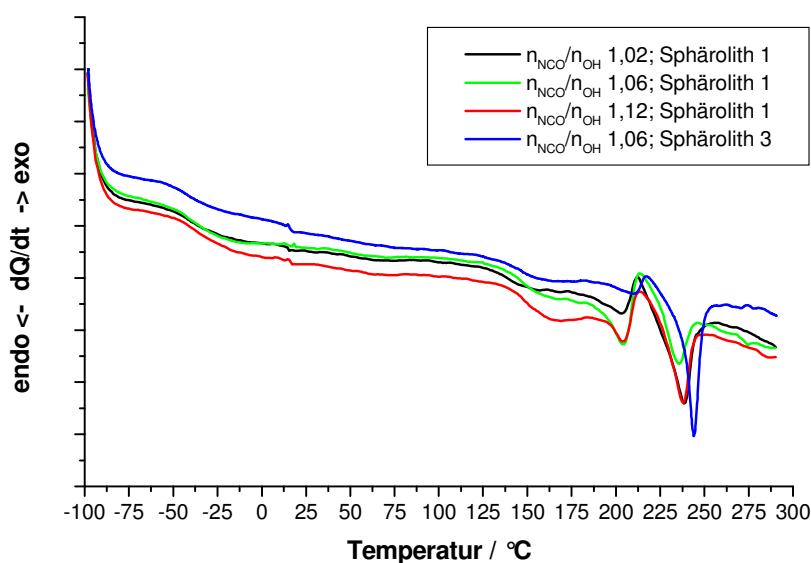


Abb. 7.17: DSC-Kurven von MDI-TPUs mit variierten Mengenverhältnissen von NCO- und OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ und unterschiedlichen Sphärolithkonzentrationen

Dies lässt darauf schließen, dass die Hartsegmente in diesen Proben nur in einer Kristallmodifikation vorliegen. Nur so können sich auch kristalline Überstrukturen ausbilden. Bei den MDI-TPUs scheint eine Korrelation zwischen der Glasübergangstemperatur, d.h. dem Ausmaß der Phasenseparation, der sich ausbildenden Kristallstrukturen (Lage der Schmelzpunkte) und der Sphärolithkonzentration vorzuliegen. Bei den im Zweistufen-Verfahren synthetisierten MDI-TPUs

scheinen diese Materialeigenschaften weniger vom Mengenverhältnis der NCO- und OH-Funktionen beeinflusst zu werden.

Ein Verständnis der Interaktionen von Molekülstruktur und Morphologie und der sich hieraus ergebenden Beeinflussung der Materialeigenschaften der synthetisierten TPUs wird daher ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit sein. Hierzu muss zuerst verstanden werden, auf welche Materialeigenschaft das Molekulargewicht den dominanteren Einfluss hat und auf welche Eigenschaften sich die Morphologie bzw. die Sphärolithstruktur stärker auswirkt. Wenn dies verstanden ist, können Strategien zur gezielten Synthese von TPUs gefunden werden, die eine gewünschte Eigenschaftskombination besitzen. Beispielhaft wird im nächsten Abschnitt das mechanische Verhalten der TPUs diskutiert.

7.3.4 Einfluss des Stoffmengenverhältnisses und der Morphologie auf die mechanischen Eigenschaften

In Abb. 7.18 und Abb. 7.19 sind die Ergebnisse der Zugprüfung bei 25°C und bei 110°C für MDI-TPUs und TODI-TPUs mit verschiedenen Stoffmengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ dargestellt.

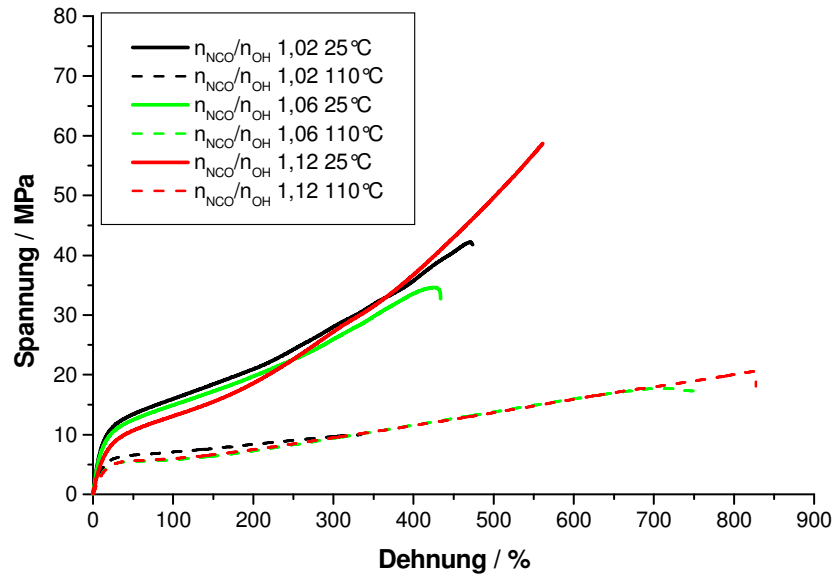


Abb. 7.18: Spannungs-Dehnungs-Verhalten, gemessen bei 25 °C und 110°C von MDI-TPUs, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

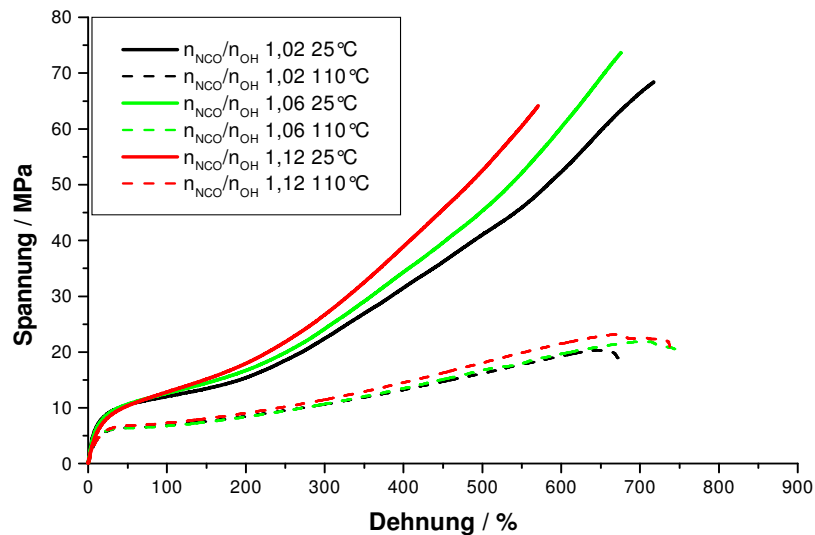


Abb. 7.19: Spannungs-Dehnungs-Verhalten, gemessen bei 25°C und 110°C von TODI-TPUs, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$

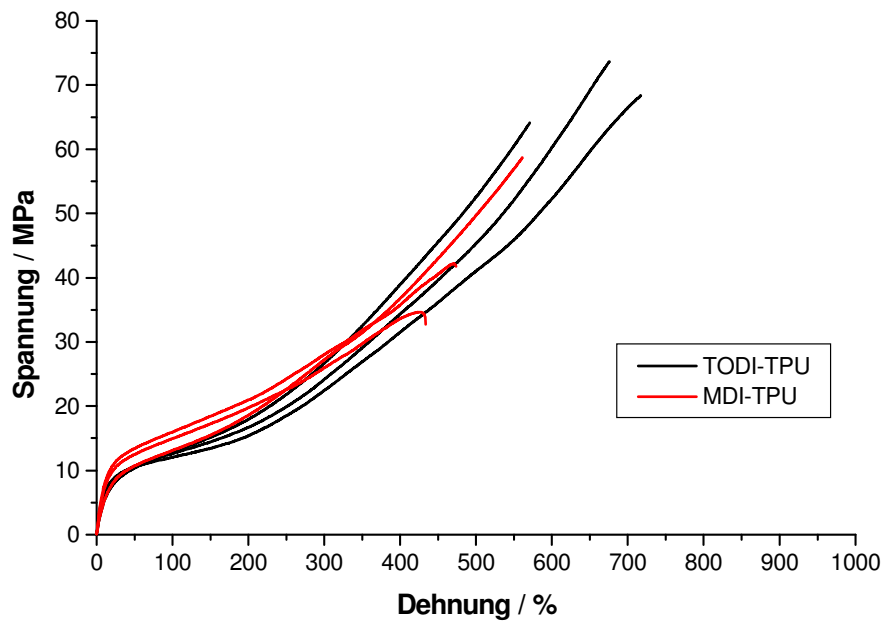


Abb. 7.20: Spannungs-Dehnungs-Kurven von verschiedenen TODI-TPUs und verschiedenen MDI-TPUs, gemessen bei Raumtemperatur

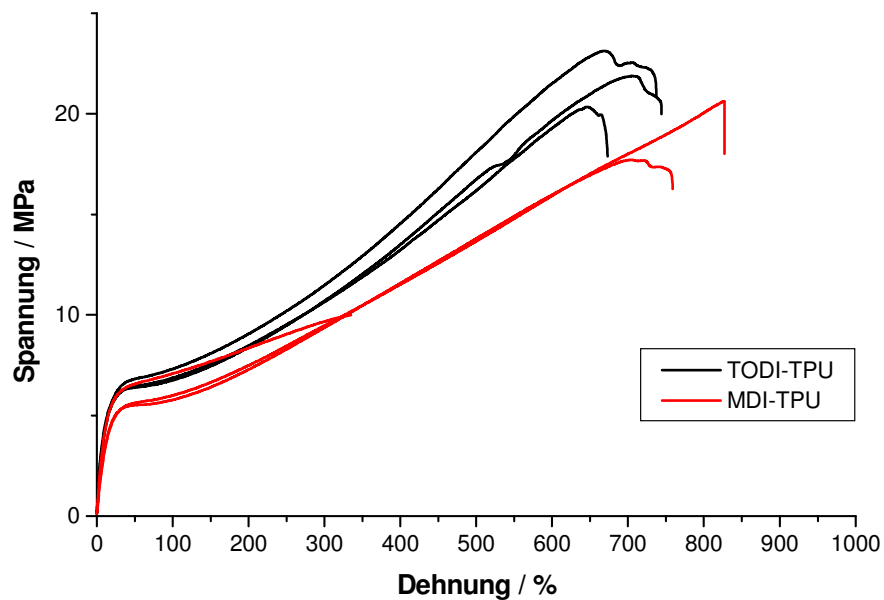


Abb. 7.21: Spannungs-Dehnungs-Kurven von verschiedenen TODI-TPUs und verschiedenen MDI-TPUs, gemessen bei 110°C

Beim Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven der MDI-TPUs mit denen der TODI-TPUs fällt auf, dass bei den TODI-TPUs im Spannungsverlauf bis ca. 150% Dehnung nur ein sehr geringer Einfluss des Stoffmengenverhältnisses $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ zu erkennen ist. Bei Dehnungen oberhalb von 150 % liegt der Kurvenverlauf der Materialien mit hohem Mengenverhältnis der NCO- und OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}=1,12$ hingegen über denen mit niedrigem Mengenverhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$. Dies gilt für die Spannungs-Dehnungs-Kurven bei 25°C und bei 110°C (hierauf wurde schon in Abschnitt 5.5 näher eingegangen). Im Gegensatz hierzu sieht man bei den MDI-TPUs schon bei Dehnungen kleiner 150 % eine Beeinflussung durch das Mengenverhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$. Hier liegt die Kurve des Materials mit dem geringsten Mengenverhältnis der NCO- und OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ bei höheren Spannungswerten als die Kurven der Materialien mit größeren Stoffmengenverhältnissen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$. Die Spannungs-Dehnungskurve des MDI-TPUs, das mit einem Mengenverhältnis von 1,12 hergestellt wurde, liegt deutlich unter den Kurven der Proben, die mit einem Stoffmengenverhältnis von 1,02 und 1,06 hergestellt wurden. Bei höheren Dehnungen ist die Steigung der Messkurve des TPUs mit einem Stoffmengenverhältnis von 1,12 jedoch deutlich steiler als die Kurven mit geringeren Werten. Ab ca. 350 % Dehnung liegt diese Kurve sogar über den anderen. In Abb. 7.20 sind für beide TPU-Typen ausgewählte Spannungs-Dehnungs-Kurven abgebildet, die bei Raumtemperatur gemessen wurden. Abb. 7.21 zeigt solche, die bei 110°C gemessen wurden.

Hier fällt auf, dass die MDI-TPUs bei Raumtemperatur höhere Spannungswerte bei Dehnungen zwischen 50 und 100% haben als die TODI-TPUs. Ganz anders verhält es sich bei einer Prüftemperatur von 110°C. Hier liegen die Kurven der TODI-TPUs im Bereich von 50-100% Dehnung über den Kurven der MDI-TPUs. Eine Ausnahme bildet die MDI-Probe, die viele Sphärolithe enthält: Sie liegt auf einem ähnlichen Niveau wie die TODI-TPUs. Dieses Verhalten könnte wie folgt erklärt werden: Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wird bei kleinen Dehnungen hauptsächlich von der Vernetzungsdichte, d.h. der mittleren Länge bzw. Breite der Weichphase und durch den Volumenanteil der weichen Phase bestimmt. Die Deformation bei kleinen Dehnungen findet nur in der Weichphase statt. Wie in den Abschnitten 5 und 6 schon beschrieben und aus Tab. 6.1 ersichtlich, haben die MDI-TPUs einen höheren Gewichtsanteil an Hartsegmenten. Wenn die Dichte der TODI-Hartsegmente und der MDI-Hartsegmente als annähernd gleich angesehen werden kann, ist der Volumenanteil der Weichsegmente in den MDI-TPUs geringer als in den TODI-TPUs. Somit muss bei gleicher makroskopischer Verformung der MDI- und TODI-TPU-Proben eine mikroskopische Volumeneinheit der Weichphase bei den MDI-TPUs stärker deformiert werden, wozu eine höhere Kraft notwendig ist. Dies führt zu dem beobachteten Kurvenverlauf bei Raumtemperatur, bei dem die MDI-TPUs steifer erscheinen. Bei 110°C dreht sich dieses Verhalten um, die TODI-TPUs scheinen einen höheren Hartsegmentanteil als die MDI-TPUs zu besitzen. Dies kann seine Ursache in einer geringeren thermischen Stabilität der Hartsegmentdomänen-Anteile der MDI-TPUs haben. Wenn Hartsegmente aufgrund einer schlechteren Phasenseparation

in der Weichphase gelöst sind, so wirken diese bei Raumtemperatur wie physikalische Vernetzungsstellen und reduzieren den Anteil an Weichphase. Bei höheren Temperaturen können diese Bereiche aber schon so stark erweicht sein und somit nicht mehr zur Vernetzung beitragen. In Summe fehlen den Hartsegmentphasen der MDI-TPUs bei höheren Temperaturen so Hartsegmentanteile, die laut Rezeptur im Multiblockcopolymer vorhanden sein sollten. Des Weiteren ist zu erkennen, dass die Zugfestigkeit der TODI-TPUs bei 110°C höhere Werte erreicht. (Die Spannungs-Dehnungs-Messungen der TODI-Proben bei 110°C sind nicht mit einem Zerreißen der Prüfkörper beendet worden, sondern durch ein Rausrutschen aus der Klammer der Prüfmaschine. Somit sind die realen Werte größer.) Dies kann zum einen auf einer besseren Energieaufnahme in den Hartphasen der TODI-TPUs beruhen. Bei den TODI-TPUs liegen geordnete Kristallite vor (siehe WAXS-Ergebnisse). Zum anderen hat die Molekulargewichtsbestimmung gezeigt, dass bei den TODI-TPUs wahrscheinlich höhere Molekulargewichte mit Verzweigungen und Vernetzungen erzeugt werden. Dies führt zu einer zusätzlichen Verbesserung der Energieaufnahme. Mit steigendem Molekulargewicht bzw. steigenden Stoffmengenverhältnissen nehmen die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung bei 110°C zu. Dies lässt sich nur bei den MDI-Typen beobachten. Die TODI-Proben zeigen alle einen Wert über 20 MPa und eine Dehnung, die größer ist als der Messbereich der Messapparatur, so dass die Proben nicht gerissen sind. Um den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses und des sich hieraus ergebenden mittleren Molekulargewichts sowie der Morphologie auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten und die mechanische Beständigkeit erkennen zu können, werden im Folgenden die zu bewertenden Zielgrößen sowohl gegen das Stoffmengenverhältnis als auch gegen das mittlere Molekulargewicht (MW) aufgetragen. Den Messpunkten wird außerdem noch die Sphärolithkonzentration der entsprechenden Proben zugeordnet. (Die Sphärolithkonzentrationskategorien wurden in Abschnitt 7.2.3 beschrieben). Somit kann der Einfluss der Sphärolithkonzentration mit veranschaulicht werden.

Aus Abb. 7.22 wird deutlich, dass die Materialien zur Bewertung der Einflussfaktoren auf den Spannwert bei 50% Dehnung in zwei Klassen aufgeteilt werden müssen:

1. Materialien mit vielen Sphärolithen, d.h. Sphärolithkonzentrationskategorie 3
2. Materialien mit wenigen bzw. keinen Sphärolithen (Sphärolithkonzentrations-kategorie ≤ 2)

Hierbei sind die Ergebnisse unabhängig von der Materialklasse. MDI-TPUs und TODI-TPUs verhalten sich sehr ähnlich. Innerhalb dieser beiden Klassen nimmt der Spannwert mit steigendem mittlerem Molekulargewicht zu. Der Einfluss des Stoffmengenverhältnisses ist auf den ersten Blick nicht sehr ausgeprägt. Entscheidend ist das Molekulargewicht, wie es bei unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen erzeugt wird. Der Einfluss des mittleren Molekulargewichts kann durch eine mit steigendem Molekulargewicht einhergehende größere Anzahl von Verschlaufungen pro Molekül und durch eine mit dem steigenden Stoffmengenverhältnis verbundene kovalente Vernetzung über Allophanatgruppen begründet werden. Hierbei wirken die Verschlaufungen wie

zusätzliche Vernetzungsstellen. Der Einfluss des Molekulargewichts auf den Spannwert bei 50% Dehnung ist aber im Vergleich zum Einfluss der kristallinen Überstrukturen gering. Der höhere Spannwert bei kleinen Dehnungen der TPUs mit vielen Sphärolithen kann durch einen zusätzlichen Verstärkungseffekt der kristallinen Überstruktur (wie man es vom aktiven Füllstoff auch bei Elastomeren kennt) erklärt werden. Dieser Zusammenhang wurde in Abschnitt 6 bei der Diskussion der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von TODI-TPUs schon behandelt. Im Folgenden wird der Einfluss der Morphologie und des Mengenverhältnisses $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ bzw. des mittleren Molekulargewichts auf die Bruchdehnung und die Zugfestigkeit diskutiert.

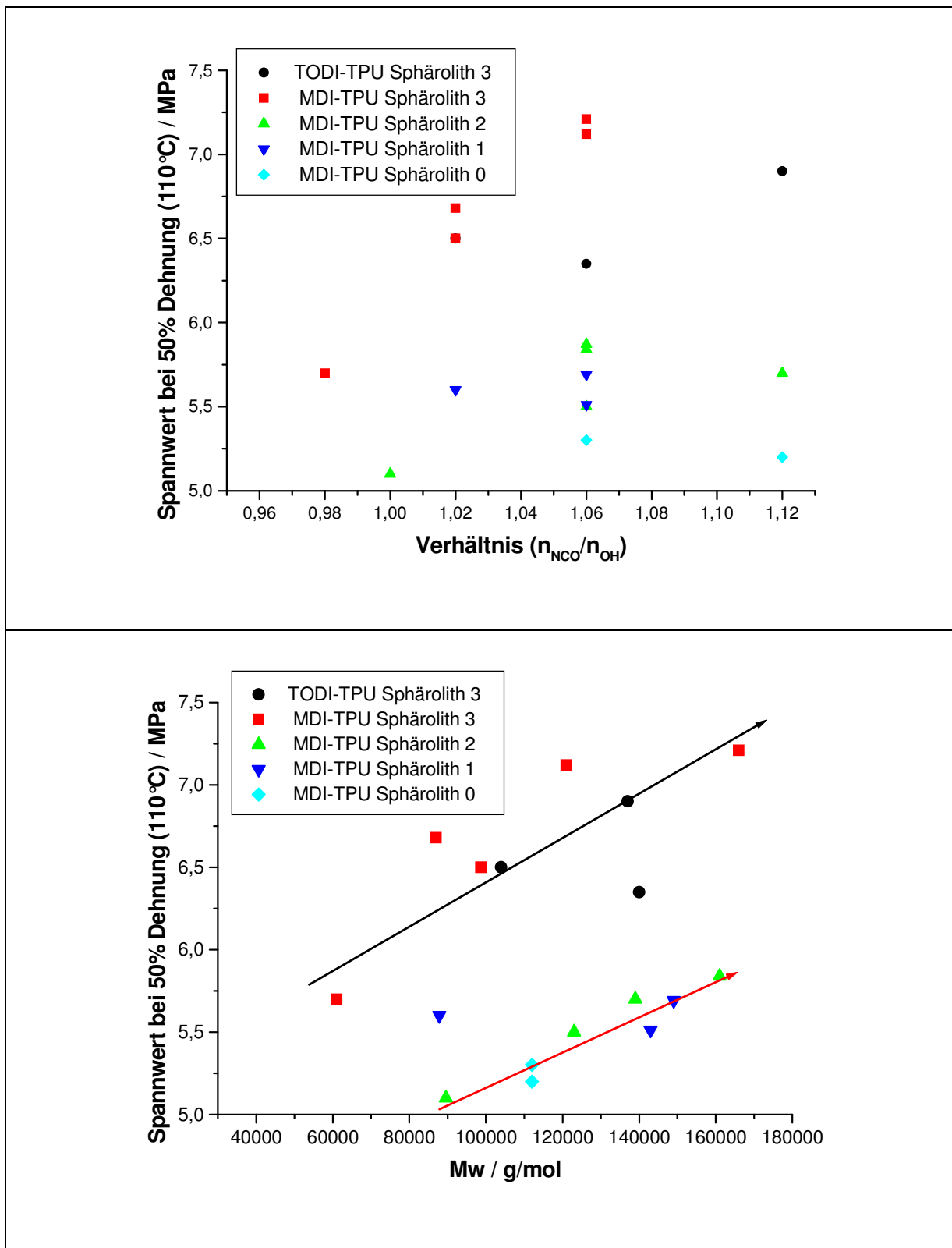


Abb. 7.22: Einfluss des Mengenverhältnisses $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ bzw. des mittleren Molekulargewichts (M_w) auf den Spannwert bei 50% Dehnung für 110°C in Abhängigkeit von der Sphärolithkonzentration

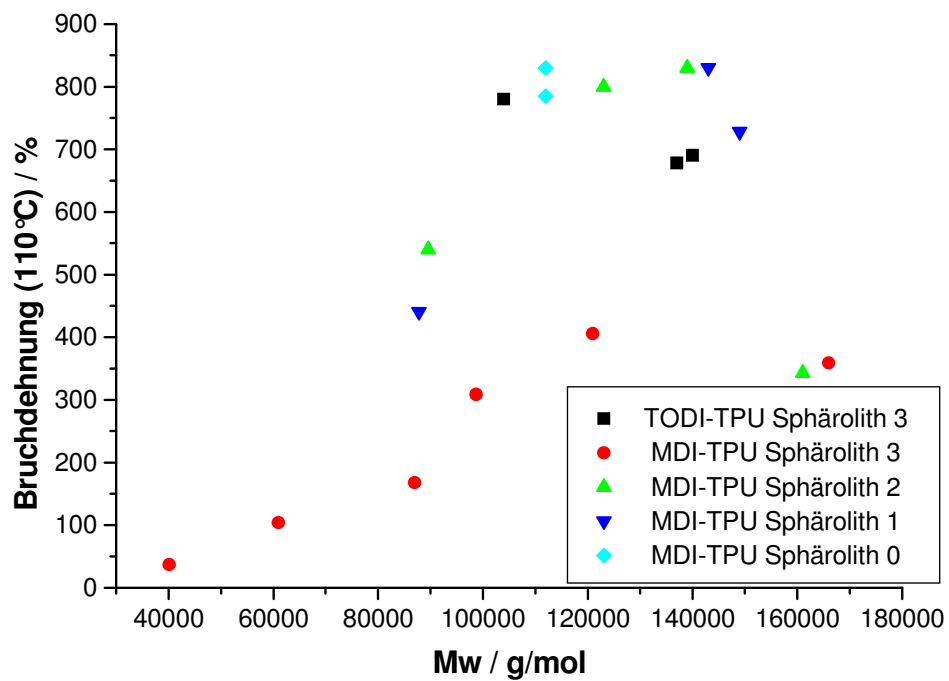
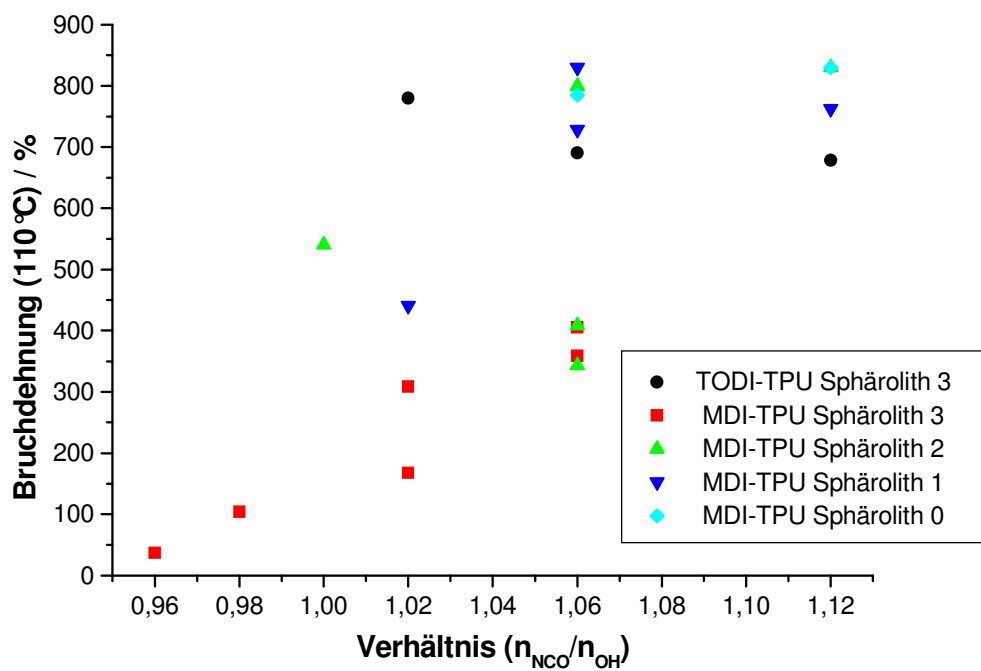


Abb. 7.23: Einfluss des Stoffmengenverhältnisses bzw. des mittleren Molekulargewichts (Mw) auf die Bruchdehnung bei 110°C in Abhängigkeit von der Sphärolithkonzentration

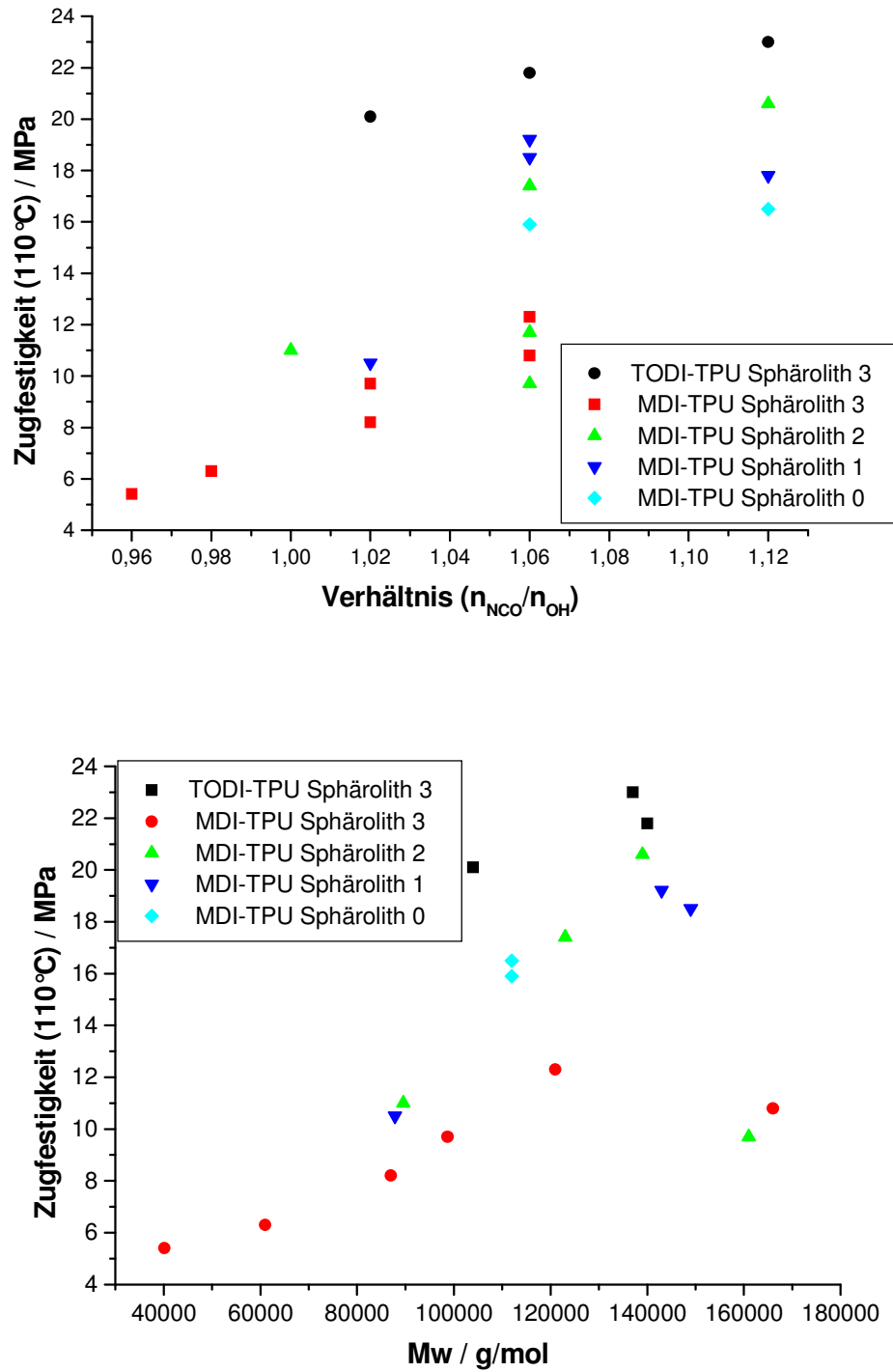


Abb. 7.24: Einfluss des Stoffmengenverhältnisses bzw. des mittleren Molekulargewichts (Mw) auf die Zugfestigkeit bei 110°C in Abhängigkeit von der Sphärolithkonzentration

In den Abbildungen 7.23 und 7.24 können mehrere Phänomene beobachtet werden:

1. Die TODI-TPUs haben ein völlig anderes Verhalten als die MDI-TPUs. Während sich die MDI-TPUs mit vielen Sphärolithen beim Spannwert 50% vergleichbar zu den TODI-TPUs mit vielen Sphärolithen verhalten, haben die sphärolithreichen MDI-TPUs die geringsten Bruchdehnungs- und Zugfestigkeitswerte. Die TODI-TPUs gehören zu den Proben mit den höchsten Werten.
2. Bei den MDI-TPUs ist eine Zunahme der Bruchdehnung und der Zugfestigkeit mit steigendem Molekulargewicht bzw. höherem Stoffmengenverhältnis zu erkennen. Dies ist bei den MDI-TPU-Proben mit vielen Sphärolithen sehr gut zu sehen.

Der Punkt 2 kann damit erklärt werden, dass bei höheren Molekulargewichten die Anzahl der Ketten, die durch mehrere Hartsegmentphasen gehen, zunimmt. Hierdurch wird die eingebrachte mechanische Energie auf mehrere Vernetzungsbereiche (Hartphasen) verteilt und das Abgleiten von Hartsegmenten aus den Hartphasen reduziert. Außerdem nimmt der Anteil der Verzweigungen zu. Dies führt zu einer besseren Verteilung der eingebrachten Energie auf mehrere Hartphasen. Der Punkt 1 kann damit erklärt werden, dass sich die TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente aufgrund der höheren Kristallinität und Ordnung leichter innerhalb eines Kristallits verschieben lassen. Dies führt zu einer verbesserten Spannungsverteilung innerhalb des Materials. Dies hat wiederum zur Folge, dass die TODI-TPUs erst bei höheren Spannungen und Dehnungen reißen als die MDI-TPUs. Ein weiterer Grund kann in der stäbchenförmigen Struktur der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente liegen. Diese können sich unter Deformation leicht parallel zueinander ausrichten und Wechselwirkungen bilden, die zu einem Verstärkungseffekt führen. Die Ergebnisse und Erkenntnisse des Vergleichs von TODI-TPUs mit MDI-TPUs, die im Zweistufen-Verfahren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen hergestellt wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Zusätzlich zu der Hartsegmentdomänenstruktur der Sphärolithbildung und der damit verbundenen Phasenseparation haben auch das mittlere Molekulargewicht und die Kettenstruktur einen Einfluss auf die mechanischen und dynamischen Eigenschaften. Dieser Einfluss kann unterschiedlich stark sein. Eine Erhöhung des Molekulargewichts bewirkt bei der Zugfestigkeit und der Bruchdehnung eine starke Verbesserung der Eigenschaften. Das bedeutet, dass es immer eine Kombination aus den morphologischen und den molekularen Einflussgrößen gibt. Aus den Erkenntnissen der letzten Abschnitte wird jedoch deutlich, dass das flüssigkristalline Verhalten, das durch die stäbchenförmige Struktur des TODI/1,4-Butandiol-Hartsegments hervorgerufen wird, einen dominanten Einfluss auf die Ausbildung der Morphologie und insbesondere auf die Sphärolithbildung der TODI-TPUs hat. Bei den MDI-TPUs ist die Morphologie, insbesondere die Sphärolithbildung, von vielen Einflussgrößen abhängig und schwer im Zweistufen-Verfahren reproduzierbar herzustellen. Dies kann mit der weniger stäbchenförmigen Struktur der MDI/HQEE-Hartsegmente und dem damit verbundenen nicht flüssigkristallinen Verhalten beschrieben werden. Daher sollen im nächsten Teil

dieser Arbeit Wege bzw. Einflussgrößen gefunden werden, die auch bei den MDI-TPUs zu einer reproduzierbaren Bildung einer ausgeprägten Sphärolithstruktur führen. Diese Materialien sollten außerdem über ein ausreichend hohes Molekulargewicht verfügen, da dieses die mechanischen Eigenschaften der TPUs positiv beeinflusst.

7.4 Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Sphärolithbildung

In diesem Abschnitt soll ermittelt werden, welchen Einfluss die Prozessparameter des Spritzgießverfahrens auf die Morphologie, das Molekulargewicht und die mechanischen Eigenschaften der MDI-TPUs besitzen. Hierzu wurden mit Hilfe einer Spritzgießmaschine aus gleichen TPU-Granulat-Chargen, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt waren, Spritzgussplatten bei verschiedenen Schmelzetemperaturen und Scherraten hergestellt. Die Werkzeugtemperatur betrug ca. 40°C. In Tab. 7.2 sind die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen aufgeführt.

Tab. 7.2: Einstellungen der Spritzgießmaschine

| Bezeichnung der Bedingungen | Schmelzetemperatur vor der Düse / °C | Schneckendrehzahl U/min |
|--------------------------------|---|-------------------------|
| mild | 200 | 60 |
| normal | 216 | 60 |
| verschärft | 236 | 180 |

In Abb. 7.25 sind nur die Polarisationsmikroskopbilder von Proben dargestellt, die unter normalen und verschärften Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden. Die Bilder der Proben, die mit milden Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden, sind denen, die unter normalen Bedingungen entstanden sind, nahezu identisch und wurden daher nicht aufgeführt.

Aus Abb. 7.25 wird deutlich, dass die Verarbeitungsbedingungen der TPUs einen starken Einfluss auf die Sphärolithbildung haben. Die Materialien, die unter verschärften Verarbeitungsbedingungen hergestellt wurden, zeigen eine wesentlich geringere Anzahl an Sphärolithen als die Proben, die unter normalen Bedingungen produziert wurden. Beim Verarbeiten von TPUs liegt die Zylindertemperatur der Spritzgießmaschine unter der Schmelzetemperatur der Hartsegmentkristallite. Das Material wird jedoch durch die Scherenergie, die über die Förderschnecke der Spritzgießmaschine eingeleitet wird, trotzdem plastifiziert. Wie schon

beschrieben, besitzen die TPUs unterschiedliche amorphe, parakristalline und kristalline Bereiche, die verschiedene Glasübergangsbereiche bzw. Schmelzbereiche haben.

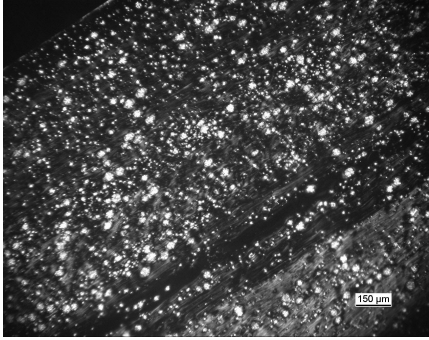
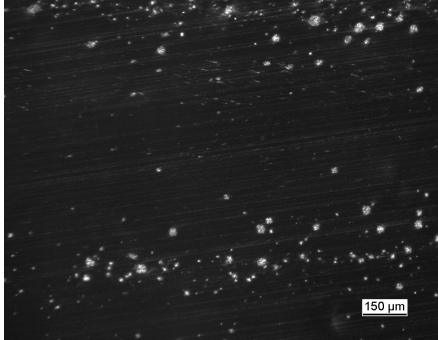
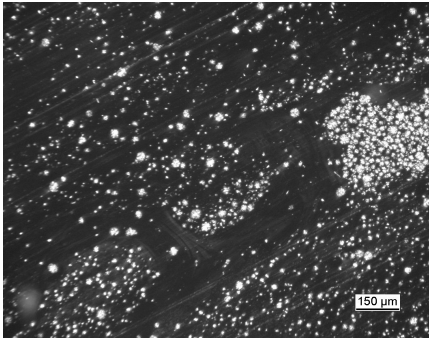
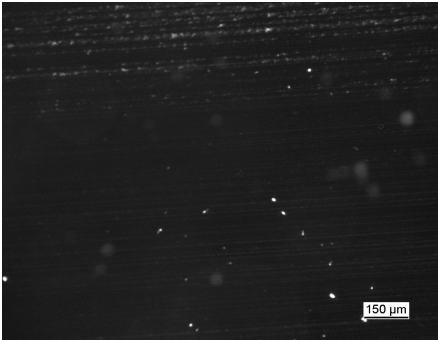
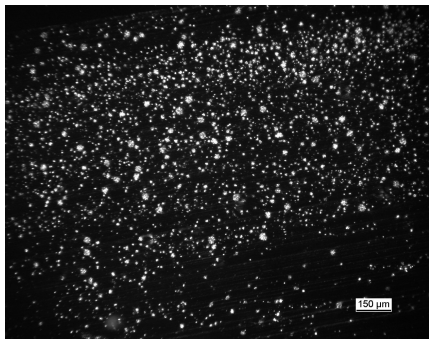

| Bezeichnung | Normale Bedingungen | Verschärfte Bedingungen |
|---------------------------------------|---|--|
| $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,02$ |  |  |
| $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$ |  |  |
| $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,12$ |  |  |

Abb. 7.25: Sphärolithkonzentration von MDI-TPUs, hergestellt mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von OH-Funktionen und NCO-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ und im Spritzgießverfahren bei normalen bzw. verschärften Bedingungen verarbeitet

Für die MDI-Typen liegt der höchste Schmelzübergangsbereich bei 240°C. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 200°C und 216°C reicht die Energie, die durch Friktion eingeführt wird, nicht aus, um die Hartsegmentkristallite, die die Sphärolithe bilden, aufzuschmelzen. Bei 236°C können die Sphärolithe aufgeschmolzen werden. Da die Schmelze im Werkzeug bei den verwendeten Bauteilwandstärken schnell abgeschreckt wird, können sich keine neuen kristallinen Überstrukturen bilden, die eine beobachtbare Größe erreichen. Versuche mit einem Werkzeug, das auf 150°C temperiert war, haben gezeigt, dass sich neue Sphärolithe bilden können, wenn die Schmelze ausreichend Zeit zum Abkühlen hat (siehe Abb. 7.26).

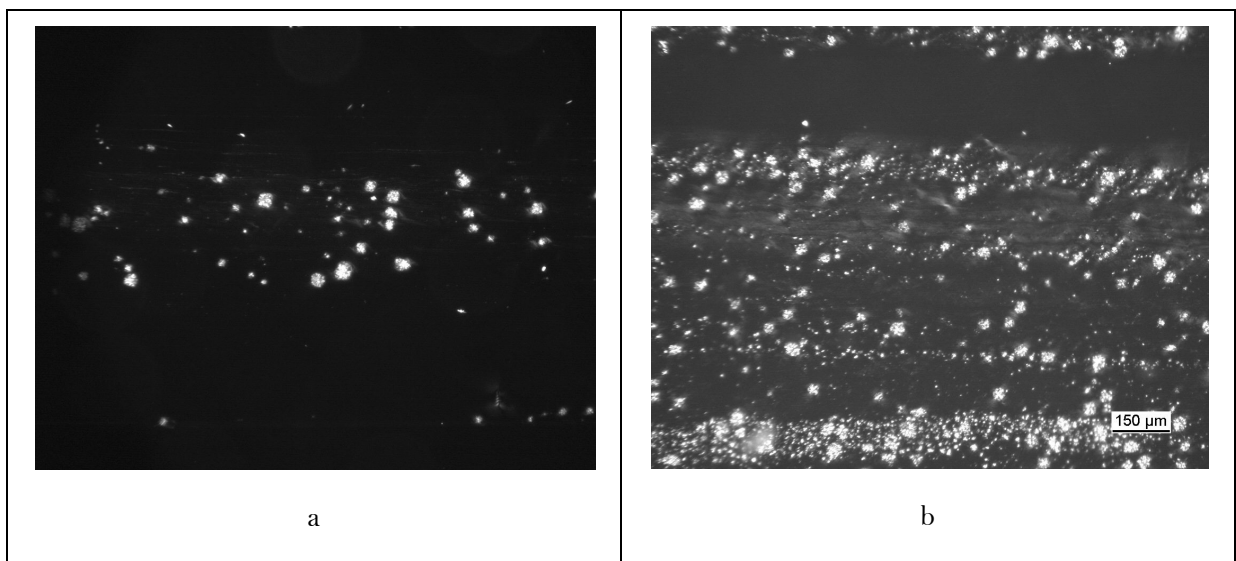


Abb. 7.26: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von MDI-TPUs hergestellt im Spritzgießverfahren bei einer Schneckentemperatur der Spritzgießmaschine von 236°C und unterschiedlichen Werkzeugtemperaturen: a) 40°C, b) 150°C

Eine Werkzeugtemperatur von 150°C ist jedoch für den praktischen Einsatz nicht geeignet, da so Zykluszeiten von mehreren Minuten für den Herstellungsprozess erreicht werden. Des Weiteren kann das Material bei diesen Temperaturen und Verweilzeiten thermisch geschädigt werden¹⁴². Es konnte gezeigt werden, dass für den Erhalt der Sphärolithe, die bei der Synthese der TPUs entstanden sind, milde Spritzgießbedingungen gewählt werden müssen. Bei zu starker Temperatur- bzw. Scherbelastung werden die Sphärolithe bei der Verarbeitung zerstört. Die Verarbeitungsbedingungen im Spritzgießprozess können somit nicht zu einer Verbesserung der Eigenschaften der MDI-TPUs dienen, die von der Sphärolithstruktur abhängen (siehe hierzu Abschnitt 7.3.4). Vielmehr muss darauf geachtet werden, dass die Eigenschaften durch falsch gewählte Verarbeitungsbedingungen nicht verschlechtert werden.

Eine weitere Einflussgröße auf die Morphologie und die Molekülstruktur kann die thermische Nachbehandlung der Materialien sein. Hierauf wird im Folgenden eingegangen.

7.5 Einfluss der thermischen Nachbehandlung

Es wurden spritzgegossene Prüfplatten unter drei verschiedenen Bedingungen nachbehandelt (siehe Tab. 7.3).

Tab. 7.3: Temperbedingungen der spritzgegossenen MDI-TPU-Prüfkörper

| Nr. | Temperatur / °C | Zeit |
|-----|-----------------|------|
| 1 | 22 | 336h |
| 2 | 110 | 24 h |
| 3 | 150 | 10h |

Die Temperatur von 110°C wurde gewählt, da diese knapp über dem Temperatureinsatzbereich liegt und die Zugversuche bei 110°C durchgeführt wurden. Die Nachheiztemperatur von 150°C wurde gewählt, da in den DMTA-Kurven bei 150°C ein $\tan \delta$ -Maximum liegt, das auf einen Glasübergangsbereich schließen lässt^{143,144}. Diesen Übergang kann man auch in den DSC-Kurven beobachten (siehe hierzu Abb. 7.29).

7.5.1 Einfluss der Temperbedingungen auf die Sphärolithstruktur

Zur Bewertung des Einflusses der Temperbedingungen auf die Sphärolithstruktur wurden spritzgegossene Prüfplatten, die unter milden (200°C Schneckentemperatur) und verschärften (236°C Schneckentemperatur) Bedingungen hergestellt wurden, wie in Tab. 7.3 beschrieben nachgetempert. Der Einfluss der Temperbedingungen auf die Sphärolithstruktur wurde über die Bewertung von Polarisationsmikroskopaufnahmen der Proben untersucht. Die entsprechenden Bilder sind in Abb. 7.27 dargestellt.

Es konnte kein Einfluss der Temperbedingungen auf die Sphärolithstruktur nachgewiesen werden. Die Anzahl der Sphärolithe war unabhängig von den Temperbedingungen der Prüfplatten (siehe Abb. 7.27). Im DSC und in der DMTA konnte eine leichte Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu tieferen Temperaturen hin erkannt werden. Dies deutet auf eine Verbesserung der Phasenseparation hin.

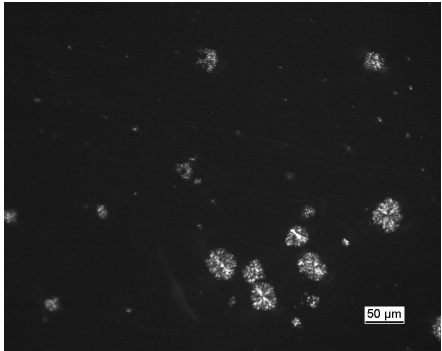
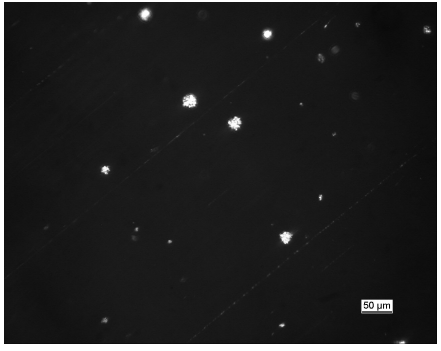
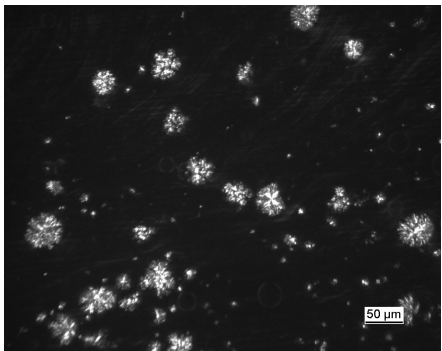
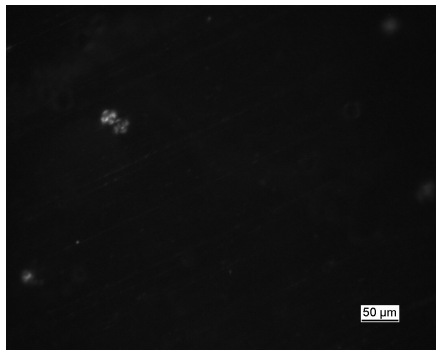
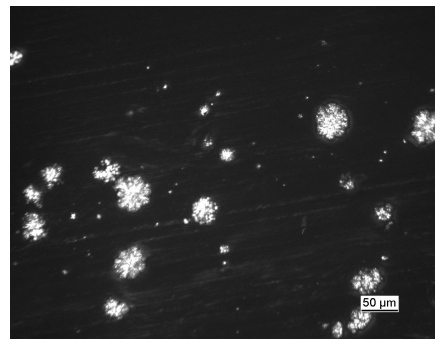
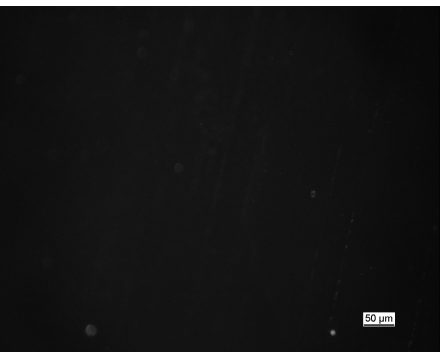
| Temperbedingung | Herstellverfahren mild (200°C Schneckentemperatur) | Herstellverfahren verschärft (236°C Schneckentemperatur) |
|--------------------------|---|---|
| Raumtemperatur / 336h |  |  |
| 110°C / 24h |  |  |
| 150°C / 10h |  |  |

Abb. 7.27: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von MDI-TPUs, hergestellt im Spritzgießverfahren bei unterschiedlichen Schneckentemperaturen der Spritzgießmaschine und unter variierten Temperbedingungen

Die Hartsegmentkristallite bzw. -überstrukturen wurden durch ein Nachtempern unter diesen Bedingungen nicht nachweislich verändert. Im Gegensatz zum Tempern der schon erstarrten Formkörper bei 150°C hat das langsame Erstarren der Polymerschmelze bei einer Werkzeugtemperatur von 150°C, einen sehr großen Einfluss auf die Sphärolithstruktur (vgl.

Abschnitt 7.4). Dies lässt darauf schließen, dass die Sphärolithbildung nur möglich ist, wenn diese aus der Schmelze direkt erfolgt, wenn die Moleküle bzw. Molekülsegmente noch eine hohe Beweglichkeit haben. Dies ist in der schon vollständig erstarrten Probe, auch wenn sie nachträglich auf 150°C aufgeheizt wird, offenbar nicht der Fall.

7.5.2 Einfluss der Temperbedingungen auf das Molekulargewicht

Der Verarbeitungsschritt in der Spritzgießmaschine führt bei dem TPU zu einer thermischen und mechanischen Belastung auf Grund der Scherbelastung in der Plastifiziereinheit. Hierdurch kann es zu einem Molekulargewichtsabbau kommen, der auch bei den untersuchten MDI-TPUs nachgewiesen wurde (siehe .

Tab. 7.4)¹⁴².

Tab. 7.4: Molekulargewicht von unterschiedlich spritzgegossenen MDI-TPU-Proben, hergestellt mit einem Mengenverhältnis $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06 in Abhängigkeit von den Temperbedingungen

| Herstellungs- bedingung | MW Granulat | Temperbedingungen | | |
|----------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|--------------------|
| | | MW Ca.22°C / 14 Tage | MW 110°C / 24 h | MW 150°C / 10 h |
| mild | 140000 | 83000 | 121000 | nicht löslich |
| normal | 140000 | 85000 | 122000 | 225000 |
| verschärft | 140000 | 61000 | 101000 | nicht löslich |

Der Grund hierfür liegt hauptsächlich in der thermischen Instabilität der Allophanatgruppe, da es sich bei den untersuchten TPUs um solche mit einer Kennzahl größer 100 handelt, d.h. es liegen Allophanatverzweigungen vor. Zusätzlich können sich die Urethangruppen durch die thermische und mechanische Belastung beim Verarbeiten aufspalten. Durch das schnelle Abkühlen der Polymerschmelze im Werkzeug wird die Rückbildung von Allophanat und Urethan durch das damit einhergehende schnelle Erstarren der Schmelze behindert. Die reaktiven Gruppen wie Isocyanat- und Alkoholgruppe sind nur wenig beweglich und können so schlechter einen Reaktionspartner finden. Sie befinden sich sowohl in den Weichsegment- als auch in den Hartsegmentdomänen. Durch eine thermische Nachbehandlung in Form eines Temperschritts sollte diese Rückbildung wieder ermöglicht werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in .

Tab. 7.4 dargestellt. Es ist zum einen erkennbar, dass die unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen zu einem unterschiedlichen Molekulargewichtsabbau führen. Insbesondere die verschärften Bedingungen, d.h. hohe Temperatur und hohe Scherrate, führen zu einem starken Abbau. Zum anderen ist zu beobachten, dass die Temperbedingungen einen unterschiedlichen Einfluss auf den Molekulargewichtsaufbau haben. Durch das Erwärmen auf 110°C wird die Kettenbeweglichkeit im Weichsegment deutlich erhöht. Auch die Bildung von Allophanat und Urethan wird begünstigt. Der weitere Molekulargewichtsaufbau, der von einer verstärkten Netzwirkbildung (Unlöslichkeit der Proben) begleitet wird, kann damit erklärt werden, dass bei 150°C der Glasübergangsbereich der Hartsegmentphase bzw. ein Schmelzbereich von Mischphasen aus Hartsegment und Weichsegment stattfindet. Hierdurch werden die reaktiven Gruppen, die im Hartsegment eingeschlossen waren, freigesetzt. Dies bewirkt die Ausbildung von zusätzlichen Allophanatverzweigungen.

7.5.3 Einfluss der Temperbedingungen auf das mechanische Verhalten

Es wurde gezeigt, dass das Tempern keinen Einfluss auf die Sphärolithstruktur hat, jedoch zu einem ausgeprägten Wiederaufbau des Molekulargewichts nach dem Spritzgussprozess führt. Im Folgenden soll der Einfluss des Tempersschritts auf die mechanischen Eigenschaften bewertet werden. Hierdurch soll es möglich sein, zwischen dem Einfluss der Sphärolithstruktur und dem des Molekulargewichts auf die verschiedenen mechanischen Eigenschaften zu differenzieren, da Proben mit gleicher Sphärolithstruktur und unterschiedlichem Molekulargewicht durch die unterschiedlichen Tempersschritte erhalten werden können. Die Proben, die unter milden und normalen Bedingungen hergestellt wurden, enthalten relativ viele Sphärolithe, die Proben, die unter verschärften Bedingungen hergestellt wurden, fast keine. Die Ergebnisse sind in Tab. 7.5 dargestellt.

Tab. 7.5: Einfluss der Temperbedingungen auf das Molekulargewicht und die mechanischen Eigenschaften von spritzgegossenen MDI-TPUs

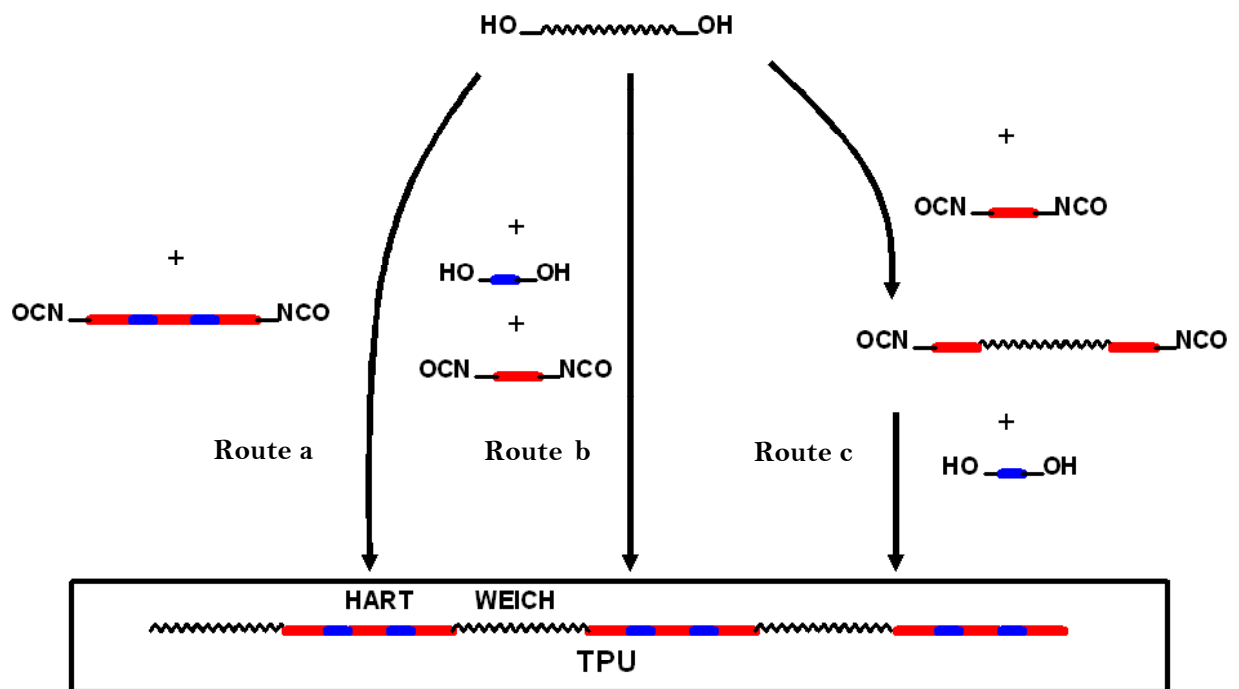
| | | Temperbedingungen | | |
|-------------------------------|----------------------------|-------------------|-------------|---------------|
| | Herstellungs- bedingung | 22°C / 336h | 110°C / 24h | 150°C / 10h |
| Mw / g/mol | mild | 83000 | 121000 | nicht löslich |
| | normal | 85000 | 122000 | 225000 |
| | verschärft | 61000 | 101000 | nicht löslich |
| Spannwert 50% / MPa | mild | 4,5 | 5,7 | 6,1 |
| | normal | 4,5 | 5,5 | 6,2 |
| | verschärft | 4,3 | 5,7 | 6,2 |
| Zugfestigkeit / MPa | mild | 12 | 19 | 16 |
| | normal | 12 | 19 | 20 |
| | verschärft | 10 | 18 | 19 |
| Bruch- dehnung / % | mild | 494 | 730 | 675 |
| | normal | 550 | 830 | 816 |
| | verschärft | 480 | 830 | 835 |
| Rückprall- elastizität / % | mild | 37 | 38 | 40 |
| | normal | 38 | 38 | 39 |
| | verschärft | 39 | 37 | 38 |
| DVR / % | mild | 59 | 41 | 41 |
| | normal | 53 | 38 | 37 |
| | verschärft | 54 | 36 | 39 |



Aus Tab. 7.5 kann man ablesen, dass das Tempern einen sehr großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Materialien hat. Die mechanischen Werte der getemperten Proben haben sich im Vergleich zu den ungetemperten verbessert. Der Unterschied zwischen den mechanischen Werten unter den beiden Temperbedingungen von 110°C und 150°C ist bis auf den Spannwert bei 50% Dehnung jedoch nicht gravierend. In Abschnitt 7.3 wurde gezeigt, dass das Molekulargewicht einen großen Einfluss auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Polyurethane hat. Mit steigendem Molekulargewicht und/oder steigendem Vernetzungsgrad nimmt die Anzahl der Verschlaufungen von Molekülketten zu. Weiterhin nimmt die Anzahl der „tie-Moleküle“ zu. Hierrunder versteht man Moleküle, die mehrere Hartsegmentkristallite miteinander verbinden¹⁴⁵. Hierdurch wird das Abgleiten von Molekülen unter Dehnung behindert, was zu einem höheren Spannwert bei kleinen Dehnungen führt (siehe Spannwert 50%).

7.6 Einfluss der Synthesestrategie auf die Morphologie, das Molekulargewicht und die mechanischen Eigenschaften von MDI-TPUs

Die Synthese der Polycaprolacton-Polyurethan-Multiblockcopolymeren kann prinzipiell nach drei verschiedenen Strategien erfolgen. Diese sind in Schema 7.2 dargestellt:



Schema 7.2: Synthesewege für Multiblock-TPUs aus einem Weichsegment (weich) und einem Hartsegment (hart), dargestellt in Route a oder in Route b und c aus den Monomeren des Hartsegments: einstufig (Route b) oder zweistufig (Route c)

Addition von Segmenten (Schema 7.2 Route a):

Eine Möglichkeit der Synthese von segmentierten Polyurethanen ist die separate Herstellung des Weich- und des Hartsegments mit anschließender Addition beider Segmente. Dieser Weg ist für Polyurethane nicht sehr üblich, da die Hartsegmente aus TODI/1,4-Butandiol bzw. MDI/HQEE schnell kristallisieren. Zu einer weiteren Reaktion würde eine Herstellungstemperatur über ihrer Schmelztemperatur benötigt. Bei diesen Temperaturen verdampft aber ein Großteil der Monomeren. Des Weiteren wird bei der Herstellung der reinen Hartsegmente aus TODI/1,4-Butandiol bzw.

MDI/HQEE in Masse eine große Menge an Reaktionsenergie frei. Diese hat eine schwer kontrollierbare Temperaturerhöhung des Reaktionsgemisches zur Folge.

Einstufen-Synthese (Schema 7.2 Route b)¹⁴⁶:

Das Diisocyanat wird hier mit einem Polyol und einem monomeren Diol in einem Einstufen-Prozess polyaddiert. Die Isocyanatfunktionen reagieren mit den Hydroxyfunktionen sowohl des Weichsegments (Polyol) als auch des monomeren Diols. Bei dieser Reaktion bilden sich die Hartsegmente in situ aus dem Diisocyanat und dem Diol. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass alle Reaktanden in einem Schritt zusammengegeben werden können. Dies vereinfacht das Herstellungsverfahren stark. Bei einer unterschiedlichen Reaktivität der Diole zum Diisocyanat kann es jedoch zu uneinheitlich aufgebauten Multiblockcopolymeren kommen.

Zweistufen-Synthese (Schema 7.2 Route c)¹⁴⁷:

Wenn sich die Hydroxyfunktionen des Weichsegments und des monomeren Diols verschieden schnell addieren, liefert das Einstufen-Verfahren Polymerketten mit sehr uneinheitlicher Architektur. Das Zweistufen-Verfahren verleiht mehr Kontrolle über die Sequenzordnung in den Ketten. Hierbei wird zunächst das Diisocyanat im Überschuss an das Weichsegment addiert, wobei die Kettenenden des Weichsegments mit Isocyanatfunktionen besetzt werden. Dann erst wird das monomere Diol zugegeben, das mit den Weichsegmenten und dem Diisocyanat-Überschuss die Multiblockketten aufbaut. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, dass das Diisocyanat im hohen Überschuss vorliegt und so die Bildung von Allophanatgruppen begünstigt wird. Die Allophanatgruppen führen zur Verzweigung der Moleküle, die nicht immer gewünscht ist.

7.6.1 Einfluss des Herstellungsverfahrens der TPU auf die Sphärolithkonzentration

In diesem Abschnitt soll geklärt werden, inwieweit das Herstellungsverfahren der TPUs die Ausbildung der Sphärolithstruktur und deren Stabilität im Spritzgießprozess beeinflusst. Die Granulate von MDI/HQEE-TPUs, die im Einstufen-Verfahren oder im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, zeigen durchweg eine ausgeprägte Sphärolithstruktur.

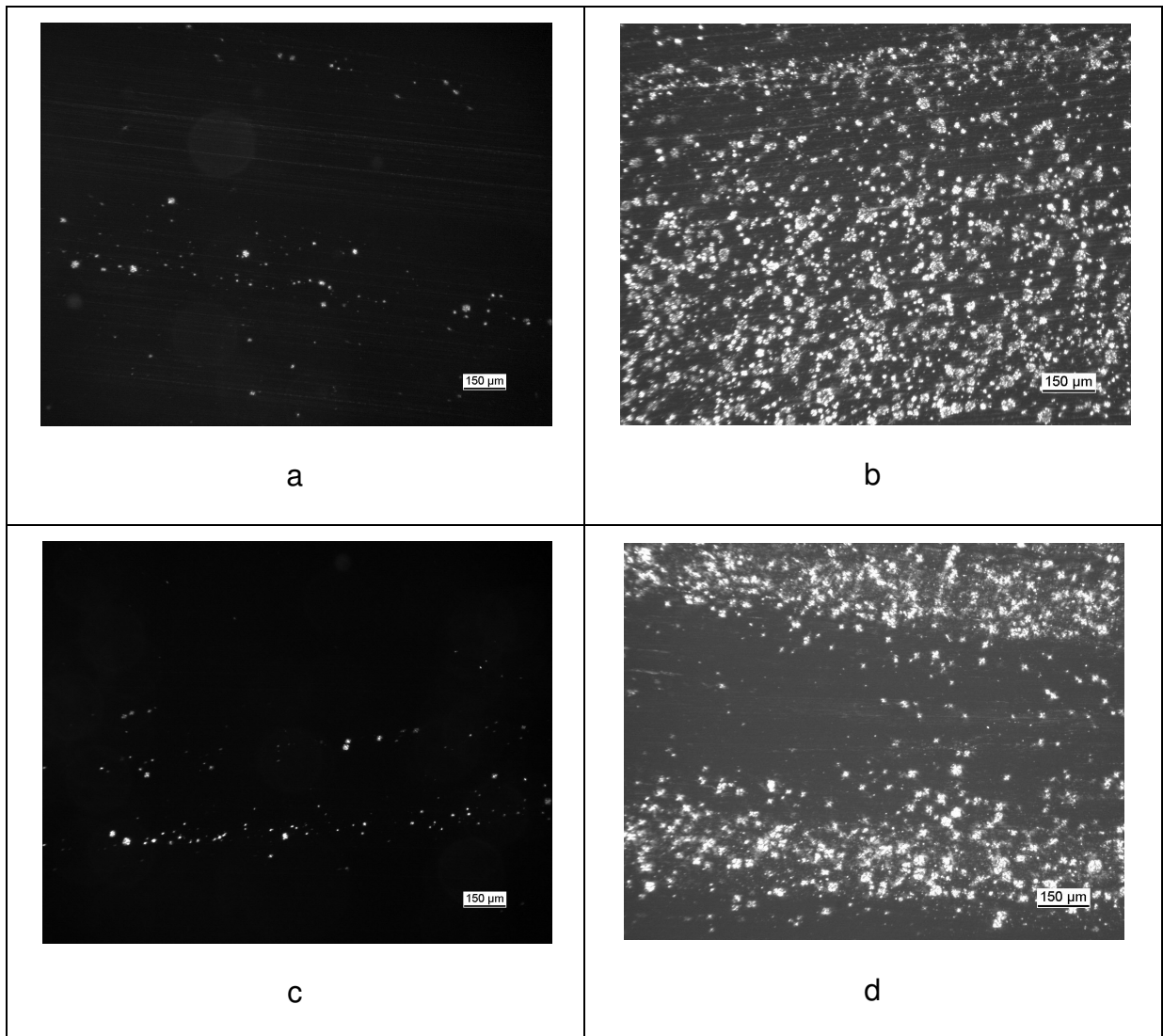
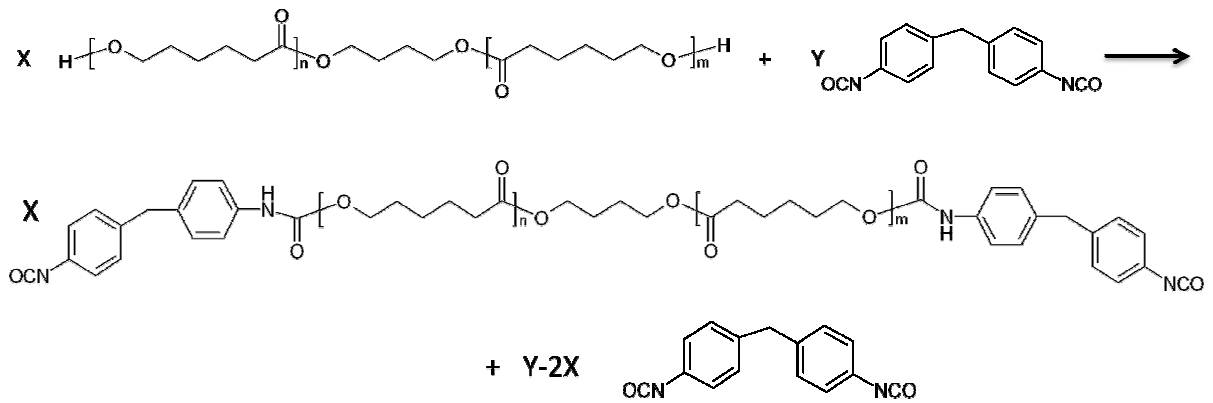


Abb. 7.28: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Spritzgussplatten (Schneckentemperatur 236°C) von MDI-TPUs, die nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen synthetisiert wurden: (a: Zweistufen-Prozess $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$; b: Einstufen-Prozess $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$; c: Zweistufen-Prozess $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,12$; d: Einstufen-Prozess $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,12$)

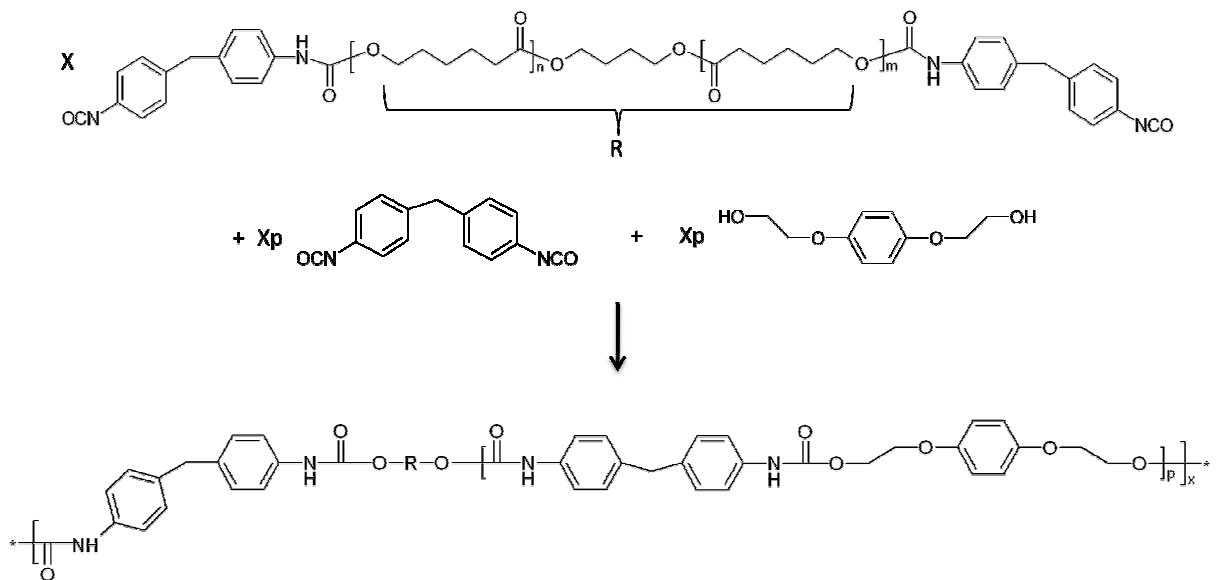
In Abb. 7.28 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Spritzgussplatten für vier verschiedene MDI-TPUs dargestellt. Variiert wurden das Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen und das Herstellungsverfahren. Die Spritzgussplatten selbst wurden bei hoher Schmelzetemperatur hergestellt. Hierbei wurde deutlich, dass die Polyurethanplatten aus TPU, die im Einstufen-Verfahren hergestellt wurden, sehr viele Sphärolithe besitzen. Die TPU, die nach dem Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, sind hingegen nach dem Spritzguss sphärolithfrei bzw. sphärolitharm. Das Granulat der vier TPU vor dem Spritzgießen enthielt jedoch unabhängig vom Herstellungsverfahren immer sehr viele Sphärolithe. Abb. 7.28 lässt darauf schließen, dass die Sphärolithe bzw. Hartsegmentkristallite von TPU, die im Einstufen-Verfahren hergestellt wurden, eine höhere thermische Stabilität besitzen, da sie bei den hohen Verarbeitungstemperaturen nicht aufgeschmolzen sind. Um dieses Verhalten zu erklären, muss man sich die kinetischen Verhältnisse und den Mechanismus des Kettenaufbaus bei der Polyurethansynthese genauer anschauen.

7.6.2 Die Ausbildung der Morphologie von TPUs bei verschiedenen Herstellungsmethoden

In Schema 7.3 und Schema 7.4 ist das Zweistufen-Verfahren für die Herstellung von Polycaprolacton-MDI-HQEE-TPUs nochmals dargestellt.



Schema 7.3: Synthese eines Prepolymers als erste Stufe des Zweistufen-Verfahrens zur Synthese von Polycaprolacton-Polyurethan-Multiblockcopolymeren



Schema 7.4: Zweiter Syntheseschritt: die Umsetzung des Prepolymers mit monomerem Diol und überschüssigem Diisocyanat zum Multiblockcopolymer

Beim Zweistufen-Verfahren wird das Polyol, das die Weichphase bildet, in der ersten Stufe mit überschüssigem Diisocyanat umgesetzt. Es bildet sich das sogenannte Prepolymer mit endständigen Isocyanatgruppen. Diese Isocyanatgruppen und das überschüssige Diisocyanat bilden mit dem im zweiten Schritt zugesetzten kurzkettigen Diol die Hartsegmente. Im Gegensatz hierzu laufen beim Einstufen-Verfahren Hart- und Weichsegmentaufbau parallel ab. Da aber die kurzkettigen Diole (HQEE) wesentlich schneller mit den Diisocyanaten reagieren als die langkettigen Polyole, können sich die Hartsegmente sehr schnell aufbauen. Das mittlere Molekulargewicht der Hartsegmente wird größer und bekommt eine breite Verteilung. Die Hartsegmente können sich gelöst im Polyol bilden, ohne direkt mit dem Polyol verbunden zu sein. Diese Anbindung erfolgt wegen der geringeren Reaktivität der Polyole erst verzögert. Hierdurch sind die Hartsegmente sehr mobil und können sich so besser zu kristallinen Strukturen zusammenlagern. Diese Agglomerate fallen kurz nach Reaktionsstart aus und dicken das Reaktionsgemisch ein. Dies kann man sehr gut bei der Synthese beobachten. Nach ca. einer Minute Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch trübe und erstarrt. Es besitzt aber noch keine mechanische Festigkeit. Diese steigt erst nach mehreren Minuten, wenn das Reaktionsgemisch nachgeheizt wird. *Fridman* und *Thomas* haben die Bildung von Sphärolithstrukturen bei der Herstellung von TPUs im Einstufen-Verfahren und aus Lösung untersucht ^{102,148,149}. Sie verwendeten in ihren Arbeiten ein TPU, das auf Polycaprolacton, MDI und 1,4-Butandiol basiert. Sie stellten fest, dass sich die Hartsegmente, die beim Einstufen-Verfahren entstehen, zu Lamellenstrukturen separieren. Diese bilden entweder Sphärolithe oder liegen als amorphe Strukturen in Form von Kugeln vor. Die Sphärolithstrukturen haben im Zentrum einen höheren Hartsegmentanteil als in den Randgebieten. Dies konnten *Fridman et al* an der unterschiedlich starken Affinität zu OsO_4 erkennen. Die Lamellen besitzen einen Durchmesser von ca. 200 – 300 Å. Das gleiche Phänomen entdeckten *Fridman et al* auch an TPU-Filmen, die aus einer Lösung hergestellt wurden. Sie erklären die unterschiedliche Konzentration an Hartsegmenten durch ein fraktioniertes Abscheiden der Hartsegmente. Die Hartsegmente werden ab einer bestimmten Länge im verwendeten Lösungsmittel oder im Reaktionsgemisch von Polyol, Kettenverlängerer und Diisocyanat unlöslich und separieren. Die separierten Hartsegmente sind noch sehr beweglich und können Kristallkeime bilden oder sich an schon vorhandenen heterogenen Keimen anlagern. Mit zunehmender Konzentrierung der Polymerlösung durch Verdunsten des Lösungsmittels separieren sich weitere Hartsegmente, die aber eine kürzere Kettenlänge besitzen. Diese Hartsegmente können sich an die schon gebildeten Kristallite anlagern und zu Sphärolithen bzw. Dendriten heranwachsen. Im Einstufen-Verfahren werden immer neue Hartsegmente aufgebaut, die ab einer bestimmten Größe separieren und sich an die schon gebildeten Kristallite anlagern. Die Hartsegmentlänge nimmt kontinuierlich ab, da das Reaktionsgemisch immer mehr an Hartsegmentkomponenten verarmt und sich so mit Weichsegmenten anreichert. Durch diese Verarmung der Weichsegmentphase an Hartsegmenten nimmt nach *Fridman* und *Thomas* die Löslichkeit der Hartsegmente im noch flüssigen Reaktionsgemisch ab, und es separieren sich

Hartsegmente mit kleinerer Kettenlänge. Daher nimmt die Konzentration der Hartsegmente im Randbereich der Sphärolithe ab. Gleichzeitig können auch Hartsegmente entstehen, die z. B. durch Einbau von kurzen Polyolkomponenten keine kristalline Struktur bilden können. Diese Hartsegmente sind aber trotzdem in der Weichphase ab einer bestimmten Größe unlöslich. Durch Separation entstehen dann kugelförmige amorphe Gebilde. Das Verhalten, das *Fridman* und *Thomas* bei der Synthese von MDI-TPUs im Einstufen-Verfahren und in Lösung beobachtet haben, sollte auch im vorliegenden Fall der Synthese von MDI/HQEE/Polycaprolacton-TPU im Einstufen-Verfahren in Masse gelten.

7.6.3 Einfluss der Synthesestrategie auf das mittlere Molekulargewicht

Das Molekulargewicht konnte bei den Materialien, die im Einstufen-Prozess hergestellt wurden, nicht bestimmt werden, da die Proben nicht löslich waren. Die Materialien, die mit gleicher Zusammensetzung im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, waren gut löslich. Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass sich im Einstufen-Prozess sehr große Hartsegmente bilden, deren Löslichkeit im verwendeten Lösungsmittel zu gering ist.

7.6.4 Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das thermische Verhalten von TPUs

Wenn sich die Sphärolithe der im Einstufen-Verfahren hergestellten MDI-TPUs im thermischen Verarbeitungsprozess stabiler verhalten als die Sphärolithe der im Zweistufen-Verfahren hergestellten TPUs, dann sollte auch ein Unterschied in den DSC-Kurven der nach unterschiedlichen Verfahren hergestellten Materialien zu sehen sein. Der Vergleich der DSC-Kurven von im Einstufen-Verfahren und im Zweistufen-Verfahren mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen hergestellten MDI-TPUs sind in Abb. 7.29 dargestellt.

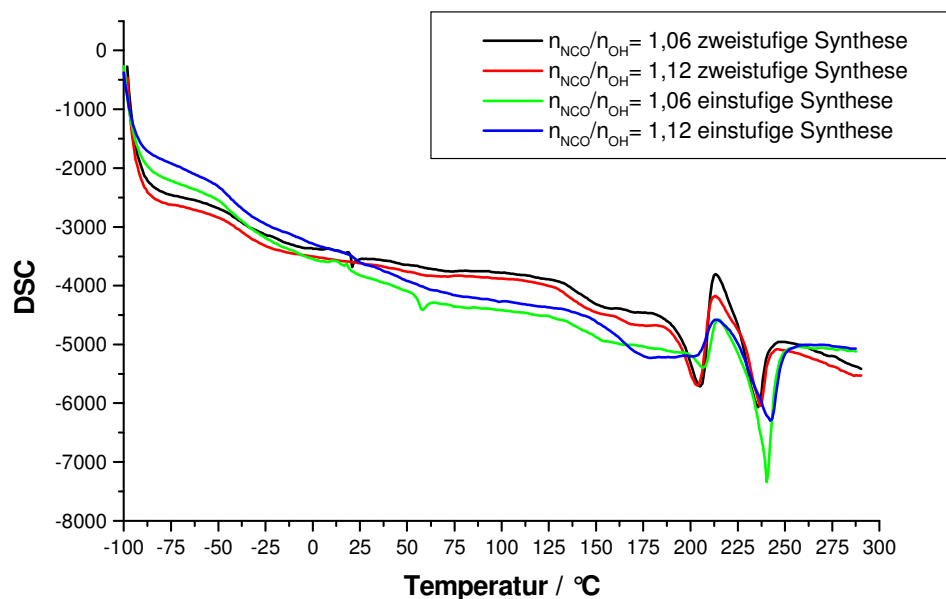


Abb. 7.29: Erstes Aufheizen der DSC-Messung von MDI-TPU-Gießplatten, die nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ synthetisiert wurden

In den DSC-Kurven aus Abb. 7.29 sieht man, dass die beiden Kristallmodifikationen mit ihren Schmelzübergängen bei ca. 210°C und 240°C in allen TPUs vorkommen, unabhängig vom Herstellungsprozess. Die Kristallmodifikation, die bei 210°C schmilzt, scheint bei den Produkten des Zweistufen-Verfahrens jedoch konzentrierter (höherer Wärmefluss) aufzutreten als bei denen, die im Einstufen-Verfahren hergestellt wurden. In Abb. 7.30 ist der $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur für vier TPUs, die in einstufiger und zweistufiger Synthese mit Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06 und 1,12 synthetisiert wurden, dargestellt.

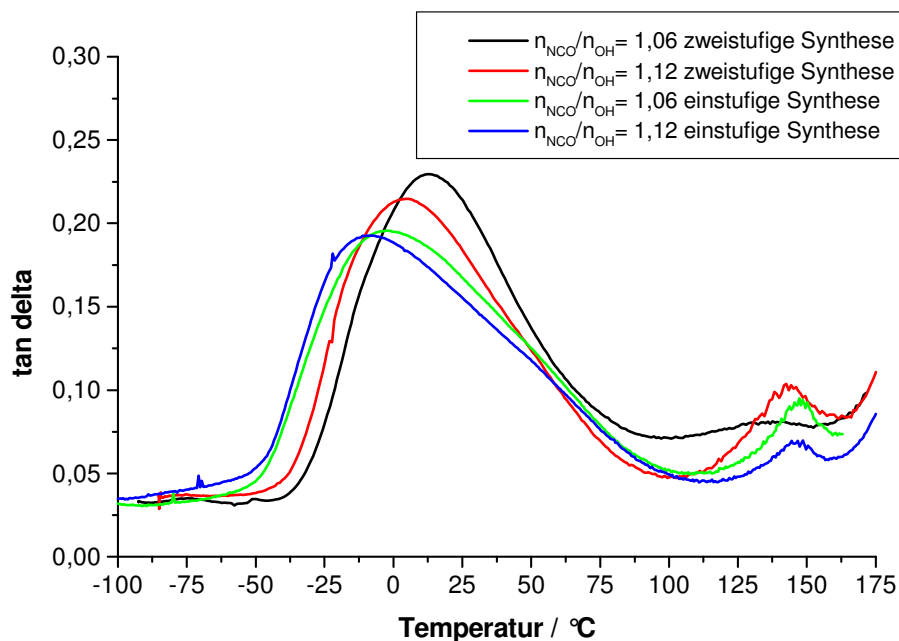


Abb. 7.30: DMTA-Messung von Spritzgussplatten (Schneckentemperatur 236°C) von MDI-TPUs, die in einstufiger und zweistufiger Synthese mit Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06 und 1,12 synthetisiert wurden

Es zeigt sich, dass die DMTA-Kurven der einstufig synthetisierten TPUs ein breiteres $\tan \delta$ -Temperatur-Maximum besitzen als die der TPUs, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden. Das Maximum ist bei den einstufig synthetisierten TPUs auch zu tieferer Temperatur hin verschoben. Dies lässt auf einen tiefer liegenden Glasübergangsbereich der Weichphase schließen. Wie schon beschrieben, können sich beim Einstufen-Verfahren längere Hartsegmente bilden. Dies führt dazu, dass nicht genügend Hartsegmente vorhanden sind, um zwischen jede Weichsegmenteinheit ein Hartsegment einzubauen. So werden Weichsegmenteinheiten, d.h. Polyolmoleküle, über ein Diisocyanat direkt miteinander verbunden. Hierdurch steigt das mittlere Molekulargewicht der Weichsegmente, da das einzelne Diisocyanat zwischen den Polyolmolekülen nicht als Hartsegment wirkt. Ein größeres Molekulargewicht der Weichphase und der Hartphase bewirkt eine größere Unverträglichkeit dieser beiden Phasen und somit eine bessere Phasenseparation, da das Produkt $N\chi_{12}$ größer wird. Diese Phasenseparation wird zusätzlich durch die höhere Mobilität der Weich- und Hartsegmente begünstigt, da sich die Hartsegmente und die Weichsegmente beim Einstufen-Verfahren erst weitgehend unabhängig voneinander, d.h. nicht untereinander verbunden, bilden.

Eine verbesserte Phasenseparation und ein höheres Molekulargewicht der Weichphase bewirken einen zu tieferer Temperatur verschobenen Glasübergangsbereich. Da beim Einstufen-Verfahren aber auch eine breitere Molekulargewichtsverteilung bei den Hartsegmenteinheiten erzeugt werden sollte, ergibt sich ein ausgedehnter Phasenübergangsbereich. In diesem Übergangsbereich können Hartsegmente in die Weichphase hineinreichen und Mischphasen bilden, die einen höheren Glasübergangsbereich haben. Dies bewirkt die beobachtete Verbreiterung des $\tan \delta$ -Maximums.

7.6.5 Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten

Im Folgenden soll der Einfluss des Herstellungsverfahrens auf das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der TPU-Probekörper beschrieben und diskutiert werden. Hierzu wurden die Spannungs-Dehnungs-Kurven von TPUs mit unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen, die nach dem Einstufen-Verfahren und nach dem Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, bestimmt. Sie sind vergleichend in Abb. 7.31 dargestellt. In Tab. 7.6 sind darüber hinaus wichtige Kenngrößen der Spannungs-Dehnungs-Kurven aufgeführt, und in Tab. 7.6 sind die Ergebnisse der Messung des Druckverformungsrestes und der Rückprallelastizität für die unterschiedlich hergestellten MDI-TPUs aufgelistet.

Wie aus Tab. 7.6 und Abb. 7.31 ersichtlich wird, hat das Herstellungsverfahren auch einen erkennbaren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Materialien. Die TPUs, die im Einstufen-Verfahren hergestellt wurden, zeigen im Vergleich zu den Proben, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, einen höheren Spannwert bei 25%-Dehnung, kein Plateau in der Spannungs-Dehnungs-Kurve und wesentlich kleinere Bruchdehnungswerte. Wie schon beschrieben, wird dieser unterschiedliche Spannungs-Dehnungs-Kurvenverlauf durch das füllstoff-ähnliche Verhalten der Sphärolithe bestimmt. Aus Tab. 7.6 kann man erkennen, dass der Druckverformungsrest hingegen nur unwesentlich von den Herstellungsbedingungen der Materialien beeinflusst wird.

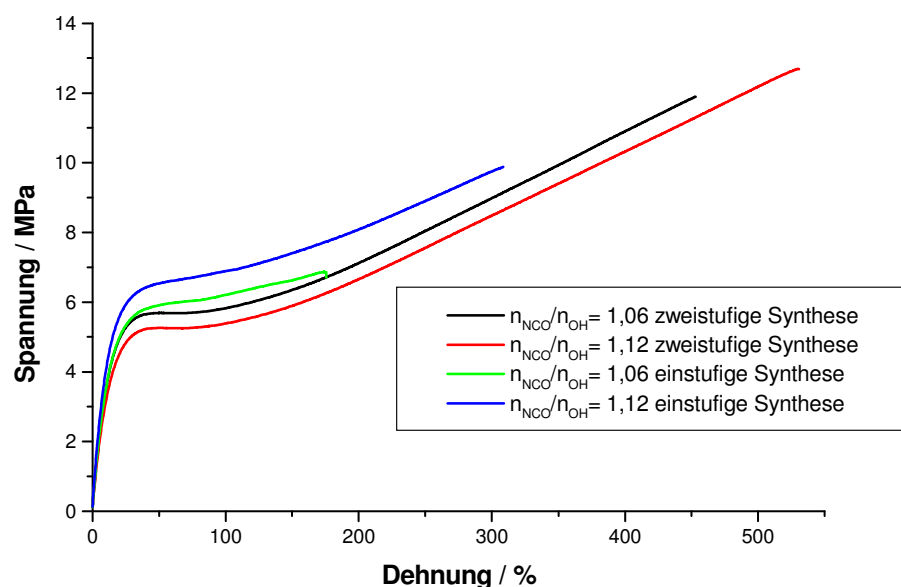


Abb. 7.31: Spannungs-Dehnungs-Kurven, aufgenommen bei 110°C, von Spritzgussplatten (Schneckentemperatur 236°C) von MDI-TPUs, die nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ synthetisiert wurden

Tab. 7.6: Mechanische Eigenschaften von Polyurethanspritzgussplatten (236°C) von MDI-TPUs, die nach unterschiedlichen Herstellungsverfahren und mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ synthetisiert wurden

| Verfahren | $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ | Zugfestigkeit (110°C) / MPa | Bruch- dehnung / % | Spannwert 25% (110°C) / MPa | DVR / % | Rückprall- elastizität / % |
|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------|----------------------------------|
| Zweistufen- | 1,06 | 15,9 | 785 | 4,8 | 41 | 36 |
| Einstufen- | 1,06 | 7,8 | 222 | 5,3 | 39 | 44 |
| Zweistufen- | 1,12 | 16,5 | 830 | 4,8 | 46 | 33 |
| Einstufen- | 1,12 | 10,5 | 340 | 5,9 | 44 | 44 |

Die Rückprallelastizität der Proben, die ein Maß für die Dämpfung ist und von der Lage des Glasübergangsbereichs der Probe abhängt, unterscheidet sich jedoch stark, da die Güte der Phasenseparation und die Sphärolithkonzentration durch das Herstellungsverfahren, wie beschrieben, stark beeinflusst werden.

Im Herstellungsverfahren der MDI-TPUs liegt somit eine bedeutende Möglichkeit, die Morphologie, die Sphärolithkonzentration und die sich hieraus ergebenden mechanischen Eigenschaften im Endprodukt zu beeinflussen. Durch das Einstufen-Verfahren können MDI-TPUs synthetisiert werden, die reproduzierbar eine hohe Sphärolithkonzentration besitzen, die vergleichbar mit den TODI-TPUs ist, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt sind. Des Weiteren konnte die Phasenseparation der MDI-TPUs durch das Einstufen-Verfahren der Phasenseparation der TODI-TPUs angepasst werden (siehe T_g). Die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchdehnung, haben sich jedoch durch das Einstufen-Verfahren gegenüber dem Zweistufen-Verfahren verschlechtert und liegen somit deutlich unter dem Niveau der TODI-TPUs. Daher müssen weitere Möglichkeiten gesucht werden, um das Eigenschaftsspektrum der MDI-TPUs an das der TODI-TPUs anzugleichen.

7.7 Fazit aus den bisherigen Untersuchungen

Zu Beginn von Abschnitt 7 wurde beschrieben, dass die Hartsegmentzusammensetzung und die Rezeptur (im Speziellen das Mengenverhältnis von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$) die Morphologie und die Molekülarchitektur von Multiblockcopolymeren aus Polycaprolacton und Polyurethan sehr stark bestimmen. Hieraus wiederum ergeben sich die unterschiedlichen Materialeigenschaften. Es wurde weiterhin gezeigt, dass insbesondere das Molekulargewicht und die Sphärolithe sehr wichtig sind, um optimale mechanische Eigenschaften zu erlangen. Für die untersuchten MDI-TPUs wurde nachgewiesen, dass eine gezielte Sphärolithstruktur allein durch die Rezeptur nicht reproduzierbar herstellbar ist. Diese ist aber gerade im Zusammenspiel mit einem hohen Molekulargewicht notwendig, um ein gutes mechanisches Eigenschaftsspektrum zu erlangen. In den Abschnitten 7.5 bis 7.6 wurde aufgeführt, dass über eine Variation der Synthesestrategie bei den MDI-TPUs eine ausgeprägte Sphärolithstruktur erreichbar ist. Dies geht jedoch auf Kosten eines idealen Blockaufbaus der Moleküle, da die Hartsegmentblöcke zu schnell wachsen und sich von der nicht umgesetzten Weichphase zu früh separieren. Man erhält Materialien mit einer stark reduzierten mechanischen Festigkeit. Somit bleibt der Zweistufen-Prozess die bessere Synthesestrategie. Die Verarbeitung im Spritzgießprozess modifiziert die synthetisierten Materialien nochmals stark. Je nach Verarbeitungsbedingungen wird das Molekulargewicht der Materialien mehr oder weniger stark abgebaut. Weiterhin wird die Sphärolithstruktur der Materialien beeinflusst: Zum einen kann die Sphärolithkonzentration stark reduziert werden, zum anderen kann es zu einer inhomogenen Sphärolithkonzentration kommen, die gleichzeitig eine Inhomogenität des

Materials bezüglich der mechanischen Eigenschaften bedeutet. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die thermische Nachbehandlung einen großen Einfluss auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung, die Rückprallelastizität und den Druckverformungsrest hat. Dies ist auf eine starke Erhöhung des mittleren Molekulargewichts zurückzuführen.

Erstrebenswert sollte daher ein Herstellungsverfahren sein, bei dem die Vorteile der Zweistufen-Synthese bei gleichzeitiger homogener Sphärolithkonzentration erhalten werden. Hierauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

7.8 Gezielte Sphärolithbildung durch Nukleierung

Aus den bisher aufgezeigten Ergebnissen zeigt sich, dass der Grundstein für die Sphärolithstruktur im Endprodukt schon bei der Synthese der TPUs gelegt wird. Bei den TODI/1,4-Butandiol-TPUs werden die ausgeprägte Kristallisation und die Ausbildung der kristallinen Überstrukturen durch die Hartsegmentstruktur bestimmt, die ein thermotrop-flüssigkristallines Verhalten zeigt. Da das MDI/HQEE-TPU aufgrund der weniger zu flüssigkristallinem Verhalten neigenden Hartsegmente nicht reproduzierbar Sphärolithstrukturen bildet, müssen Wege gefunden werden, die trotzdem den positiven Effekt der Vororientierung in der Schmelze durch flüssigkristalline Strukturen in das MDI-TPU-System einbringen. Ein Weg, der bereits beschrieben wurde, ist die Anwendung des Einstufen-Verfahrens. Hierdurch erhält man sphärolithreiche Materialien. Da aber das Einstufen-Verfahren auch Nachteile bezüglich der dynamisch-mechanischen Werte der Produkte bringt, sollte eine Möglichkeit gefunden werden, die auch im Zweistufen-Verfahren prozesssicher eine gleichmäßige Sphärolithstruktur erzeugt.

Eine Möglichkeit, das Sphärolithwachstum zu fördern, liegt darin, das Ausbilden von Kristalliten zu erleichtern. Hierzu könnte das zusätzliche Einbringen von Kristallisationskeimen dienen. Solche Kristallisationskeime können den TPUs im Herstellungsprozess in Form von Nukleierungsmitteln zugefügt werden. Es gibt jedoch noch keine Erkenntnisse über die Materialien, die bei TPUs als Nukleierungsmittel wirken.

Da sich die TPUs sehr unterschiedlich zusammensetzen können und Nukleierungsmittel oft nur sehr selektiv auf bestimmte Polymeren wirken, kann man davon ausgehen, dass es kein allgemein wirksames Nukleierungsmittel für die unterschiedlichen TPUs gibt. In dieser Arbeit wurde daher ein Nukleierungsmittel gesucht, das auf TPUs wirkt, die aus der Kombination MDI/HQEE/Polycaprolactondiol hergestellt sind.

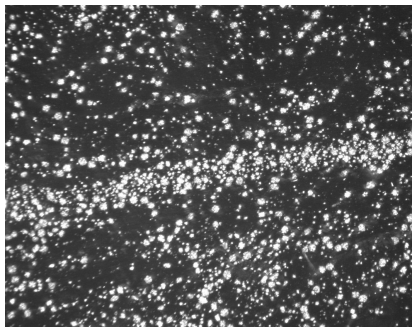

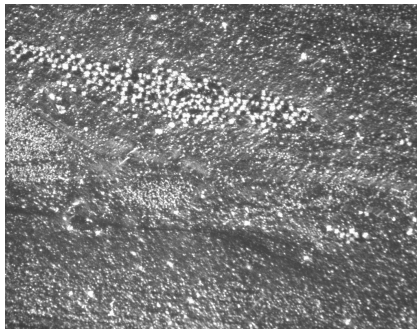
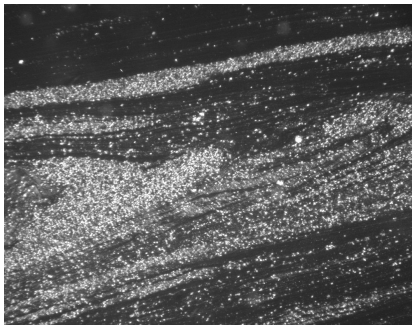
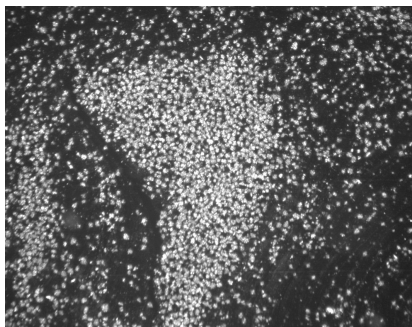
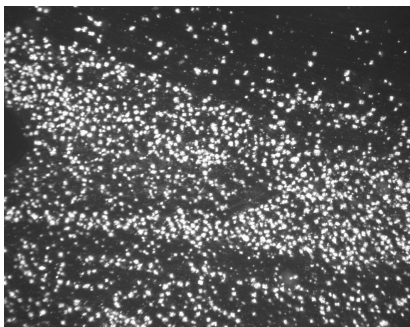

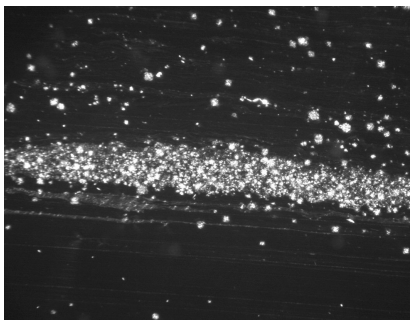
7.8.1 Untersuchung der Wirksamkeit potentieller Nukleierungsmittel bei MDI-TPUs

Es wurde der Einfluss von verschiedenen potentiellen Nukleierungsmitteln auf MDI-TPUs untersucht. Der Schwerpunkt lag auf Feststoffen, die eine heterogene Keimbildung bewirken sollten. In Tab. 7.7 sind die untersuchten potentiellen Nukleierungsmittel aufgeführt.

Tab. 7.7: Verwendete Nukleierungsmittel

| Bezeichnung | Stoffgruppe | Hersteller |
|----------------|--------------------------|------------------|
| Aerosil R81 | Hydrophobe Kieselsäure | evonik |
| Aerosil 200 | Hydrophile Kieselsäure | evonik |
| Aktisil PF 777 | Hydrophobes Alumosilikat | Hoffmann-Mineral |
| Sillitin Z 86 | Alumosilikat | Hoffmann-Mineral |
| Frefill 22 | Modifizierte Kreide | Freudenberg |

Die Nukleierungsmittel wurden in zwei verschiedenen Konzentrationen verarbeitet. Aus den bisherigen Untersuchungen hatte sich abgeleitet, dass MDI-TPUs mit einem Stoffmengenverhältnis von 1,06 das größte Potential haben, das Eigenschaftsniveau der TODI-TPUs zu erreichen. Daher wurden mit diesem Stoffmengenverhältnis hergestellte TPUs der Untersuchung der Nukleierungsmittel zugrunde gelegt. Die hergestellten Materialien wurden bei zwei verschiedenen Spritzgusstemperaturen weiterverarbeitet (vgl. in Abschnitt 7.4).

| Nukleierungsmittel | Spritzgussbedingungen mild | Spritzgussbedingungen verschärfte |
|---------------------------|---|---|
| Aerosil R81 0,2 Gew. % |  |  |
| Aerosil R81 0,4 Gew. % |  |  |
| Aerosil 200 0,2 Gew. % |  |  |
| Aerosil 200 0,4 Gew. % |  |  |

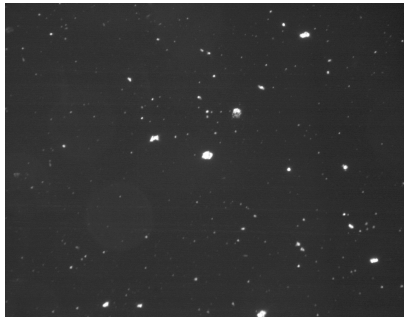

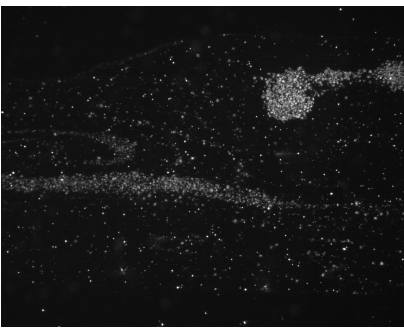

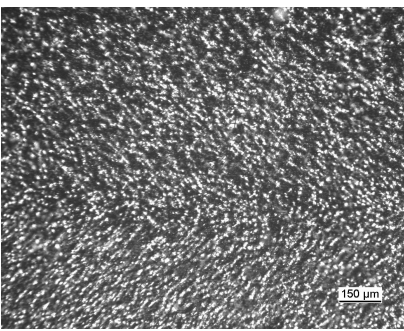
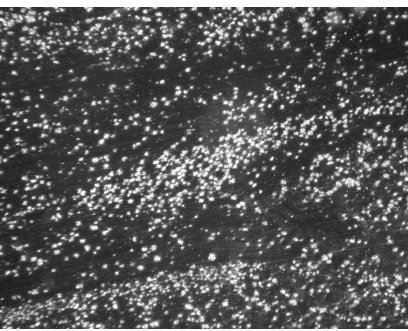
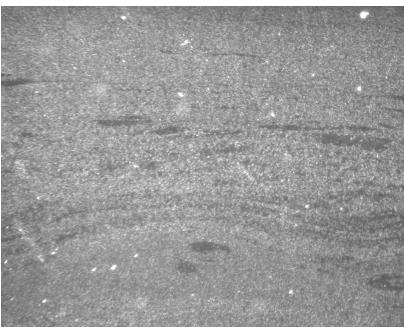
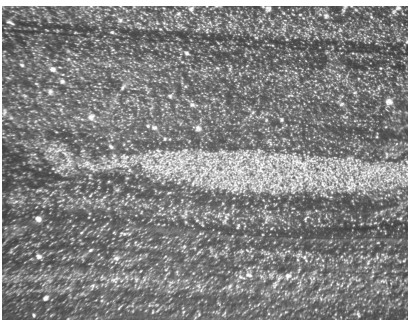
| | | |
|----------------------------------|---|---|
| Aktisil PF 777 0,2 Gew. % |  |  |
| Sillitin Z 86 0,2 Gew. % |  |  |
| Frefill 22 0,2 Gew. % |  |  |
| Frefill 22 0,4 Gew. % |  |  |

Abb. 7.32: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Spritzgussplatten von MDI-TPUs, die im zweistufigen Herstellungsverfahren mit unterschiedlichen Nukleierungsmitteln versetzt wurden. Zusätzlich wurden die Parameter im Spritzgießverfahren variiert.

Abb. 7.32 zeigt die Wirksamkeit von verschiedenen Additiven als Nukleierungsmittel. Man kann hier deutlich erkennen, dass nur einige der eingesetzten Nukleierungsmittel wirklich wirken. Sehr gute Wirkung zeigen insbesondere bei der Verarbeitung unter milden Spritzgussbedingungen die Kieselsäuren (Aerosile) und die modifizierte Kreide (Frefill 22). Die Alumosilikate (Aktisil und Silitin) zeigen keine nukleierende Wirkung. Wenn die TPUs mit „harten“ Spritzgussbedingungen verarbeitet wurden, d.h. die Kristallite im Verarbeitungsprozess komplett aufgeschmolzen wurden, zeigt die modifizierte Kreide Frefill 22 die beste nukleierende Wirkung, was sich in einer ausgeprägten Sphärolithstruktur der spritzgegossenen TPU-Probekörpern äußert. Die Polarisationsmikroskopaufnahmen der Frefill 22 Proben zeigen auch eine sehr einheitliche Größe und homogene Verteilung der Sphärolithe. Weniger ausgeprägt ist die sphärolithbildende Wirkung bei den TPUs, die mit Aerosil 200 hergestellt wurden.

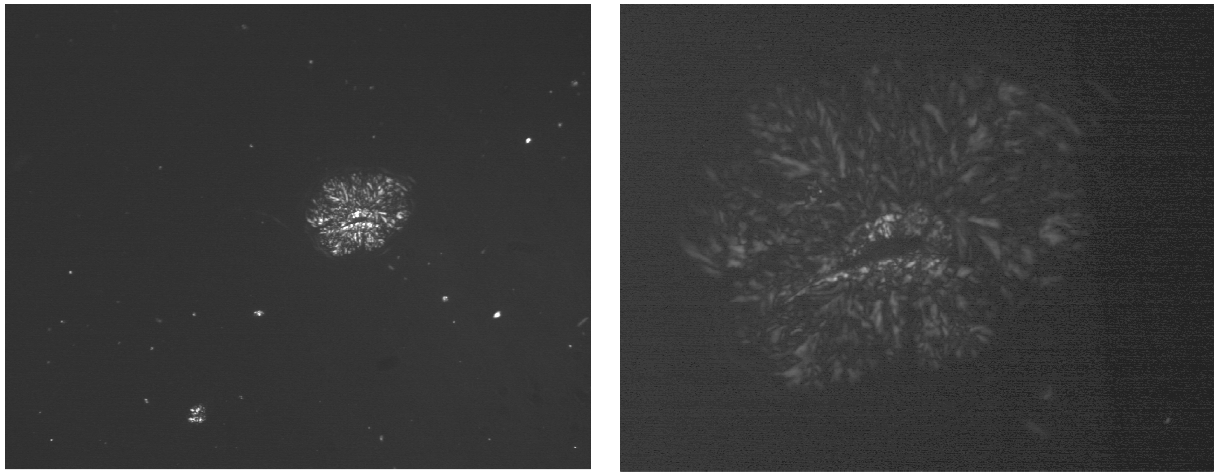


Abb. 7.33: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen einer MDI-TPU-Spritzgussplatte, die mit Aerosil 200 nukleiert wurde: Aufwachsen eines Sphärolithen auf ein Nukleierungsmittelagglomerat

In Abb. 7.33 sieht man das Aufwachsen von Sphärolithstrukturen auf ein Kieselsäureagglomerat. Die heterogenen Additive induzieren an ihrer Oberfläche die Kristallisation der Hartsegmente. Über dieser an der Oberfläche beginnenden Hartsegmentkristallisation können sich Sphärolithe bilden. Durch die eingebauten heterogenen Kristallisationskeime (Additive) wird die Kristallbildungszeit reduziert. Dies bedeutet, dass sich die Hartsegmente, die sich in dem TPU-Reaktionsgemisch bilden oder dort schon vorhanden sind, leichter zu größeren kristallinen Strukturen wie Sphärolithen zusammenlagern können. Es soll nun untersucht werden, wie sich das thermische und das mechanische Verhalten der TPUs, deren Sphärolithe über Nukleierungsmittel initiiert wurden, gegenüber den TPU-Proben verhalten, die unmodifiziert viele Sphärolithe zeigen. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt.

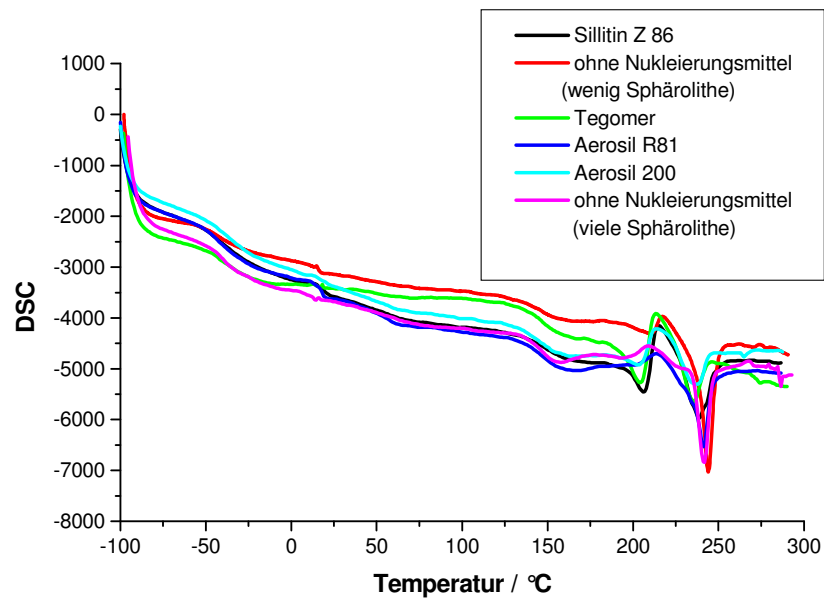


Abb. 7.34: Erstes Aufheizen der DSC-Kurven von MDI-TPU-Spritzgussplatten (verschärfte Bedingungen), die bei der Granulatsynthese mit verschiedenen Nukleierungsmitteln versetzt wurden, im Vergleich zu nicht nukleierten Proben

Aus Abb. 7.34 wird ersichtlich, dass alle TPUs, die eine ausgeprägte Sphärolithstruktur besitzen, auch einen vergleichbaren DSC-Kurvenverlauf des ersten Aufheizens haben. Der Schmelzpeak bei 250°C ist bei den sphärolithreichen Proben sehr stark ausgeprägt, der Schmelzpeak bei 210°C ist bei diesen Proben kleiner. Dieses thermische Verhalten ist bei den Proben, die ohne Nukleierungsmittel viele Sphärolithe enthalten, und bei den Proben, die aufgrund des Nukleierungsmittels viele Sphärolithe enthalten gleich. Die Proben, die wenige Sphärolithe enthalten, haben einen stärker ausgeprägten Schmelzpeak bei 210°C und einen kleineren Schmelzpeak bei 250°C als die sphärolithreichen Proben. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Bildung der Sphärolithe durch die Kristallite (mit dem Schmelzbereich) bei 250°C erfolgt und dass die Kristallite durch die Zugabe von Frefill 22 oder Aerosilen bei der Synthese nukleiert werden.

Die Gegenüberstellung der Spannungs-Dehnungs-Kurven von MDI-TPU-Spritzgussplatten (verschärfte Bedingungen), gemessen bei 110°C, die bei der Granulatsynthese mit verschiedenen Nukleierungsmitteln versetzt wurden, im Vergleich zu nicht nukleierten Proben, ist in Abb. 7.35 dargestellt.

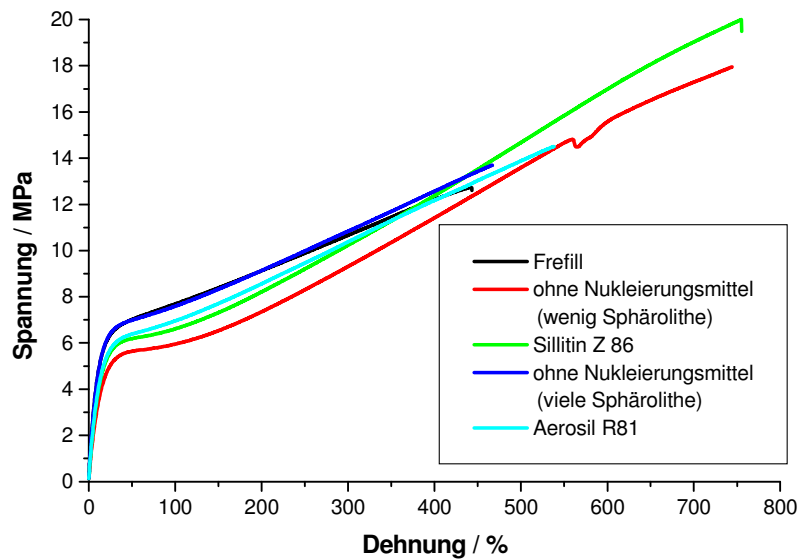


Abb. 7.35: Spannungs-Dehnungs-Kurven von MDI-TPU-Spritzgussplatten, gemessen bei 110°C, die bei der Granulatsynthese mit verschiedenen Nukleierungsmitteln versetzt wurden, im Vergleich zu nicht nukleierten Proben

Wie Abb. 7.35 zeigt, haben die Materialien, die eine ausgeprägte Sphärolithkonzentration durch Zugabe von Nukleierungsmittel besitzen, ein ähnliches mechanisches Verhalten wie die Proben, die ohne Nukleierungsmittel zufällig eine hohe Sphärolithkonzentration besitzen. Der Spannungs-Dehnungs-Kurven-Verlauf ist bei dem TPU das mit Frefill nukleiert wurde, fast exakt wie bei der TPU-Probe, die zufällig viele Sphärolithe enthält. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der TPUs mit wenigen Sphärolithen zeichnet sich durch einen flacheren Verlauf aus, die jedoch höhere Bruchdehnungswerte besitzt (siehe hierzu auch Abschnitt 7.3).

Diese Ergebnisse zeigen, dass erst durch die Zugabe von Nukleierungsmitteln bei der Synthese der MDI-TPUs im Zweistufen-Verfahren eine ausgeprägte thermisch stabile Sphärolithstruktur induziert werden kann. Durch diesen für TPUs neuentwickelten Syntheseweg ist es nun möglich, MDI-TPUs zu erzeugen, die sowohl eine ausgeprägte reproduzierbare Sphärolithstruktur als auch ein akzeptables mechanisches Niveau erreichen.

Diese Sphärolithstruktur ist auch im Spritzgießverfahren unter hoher thermischer Belastung und Scherbelastung beständig (siehe Abb. 7.25). Somit kann eine Vergrößerung des Prozessfensters bei der Herstellung von TPU-Formteilen im Spritzgießverfahren durch den Einsatz von Nukleierungsmitteln erreicht werden. Die in dieser Arbeit hergestellten TPUs wurden in ca. 10kg Ansätzen synthetisiert. In der Serienproduktion werden jedoch Ansatzgrößen von mehreren Hundert Kilogramm synthetisiert. Daher ist es wichtig, dass das Nukleierungsverfahren unabhängig

von den Herstellungsbedingungen funktioniert. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, ob die Nukleierung auch unter Produktionsbedingungen wirksam ist.

7.8.2 Durchführung der Nukleierung unter Produktionsbedingungen

In einem 200 kg Ansatz wurde ein MDI-TPU mit dem Mengenverhältnis von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen von 1,06 und einem Zusatz von 0,2 Gew.% Frefill 22 als Nukleierungsmittel auf einer Produktionsanlage der Firma Freudenberg hergestellt. Es sollte gezeigt werden, dass die Nukleierung auch bei der Herstellung von TPUs im Produktionsmaßstab, d.h. bei einer Chargengröße von ca. 200 kg, wirksam ist. Es wurde das Zweistufen-Verfahren angewendet. Aus dem so hergestellten Material wurden Hydraulikdichtungen unter Produktionsbedingungen im Spritzgießprozess hergestellt. In Abb. 7.36 sind Querschnitte von Hydraulikdichtungen, die aus TPU mit und ohne Nukleierungsmittel hergestellt wurden, abgebildet.

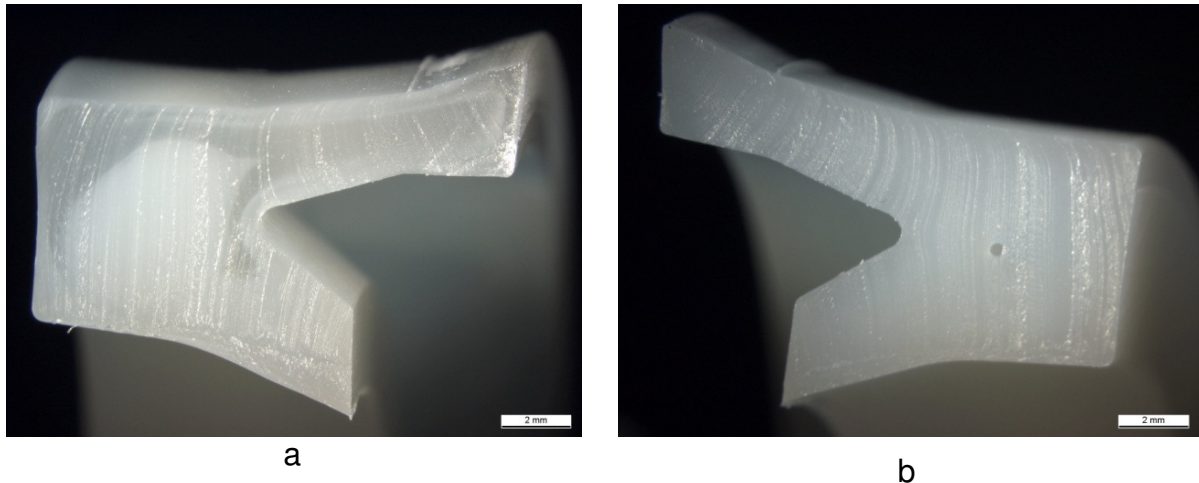


Abb. 7.36: Querschnitte durch eine Hydraulikdichtung, hergestellt aus; a: TPU ohne Nukleierungsmittel, b: TPU mit Nukleierungsmittel

Der Querschnitte der Hydraulikdichtung, die aus dem TPU ohne Nukleierungsmittel (Abb. 7.36a) hergestellt wurde, zeigt sowohl transparente als auch opake Bereiche. Die Querschnitte der Hydraulikdichtung, die aus dem TPU mit Frefill 22 als Nukleierungsmittel (Abb. 7.36b) hergestellt wurde erscheint überall opak. Die opaken Bereiche sind sphärolithreich, die transparenten sind sphärolitharm. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Nukleierung von MDI-TPUs nicht nur im Labormaßstab von ca. 10kg, sondern auch im Produktionsmaßstab bei Ansatzgrößen von ca. 200kg unter Produktionsbedingungen wirksam ist.

Die Hydraulikdichtungen aus MDI-TPU, das im Produktionsmaßstab mit Nukleierungsmittel hergestellt wurde, haben ein deutlich homogeneres Erscheinungsbild. Untersuchungen auf dem Hydraulikteststand, auf dem die Hydraulikdichtungen auf Leckage und mechanische Beständigkeit

im Einsatzfall untersucht werden, haben gezeigt, dass die nukleierten Materialien viel bessere Leckage- und Verschleißwerte besitzen als die unmodifizierten Materialien. Die Hydraulikdichtungen aus nukleiertem MDI-TPU zeigen eine wesentlich geringere Neigung zu „Mäusefraß“ oder Spaltextrusion (siehe Abschnitt 1.2) als die unmodifizierten MDI-TPUs. Somit konnte gezeigt werden, dass die Nukleierung auch bei der Synthese von MDI-TPUs im Produktionsmaßstab die gewünschte Eigenschaftsverbesserung bewirkt.

7.9 Gegenüberstellung der TODI-TPUs mit den neu entwickelten MDI-TPUs

In den vorausgegangenen Abschnitten wurde gezeigt, wie die Morphologie und die damit verbundenen Eigenschaften von MDI-TPUs grundlegend modifiziert werden können. Ziel dieser Modifikationen war es, MDI-TPUs zu synthetisieren, die in ihren mechanischen und thermischen Eigenschaften den TODI-TPUs gleichen. In den Abbildungen Abb. 7.37 - Abb. 7.40 ist nochmals zusammenfassend dargestellt, welche grundlegenden Effekte die einzelnen Modifikationen bei der MDI-TPU-Herstellung auf das mechanische und thermische Verhalten haben.

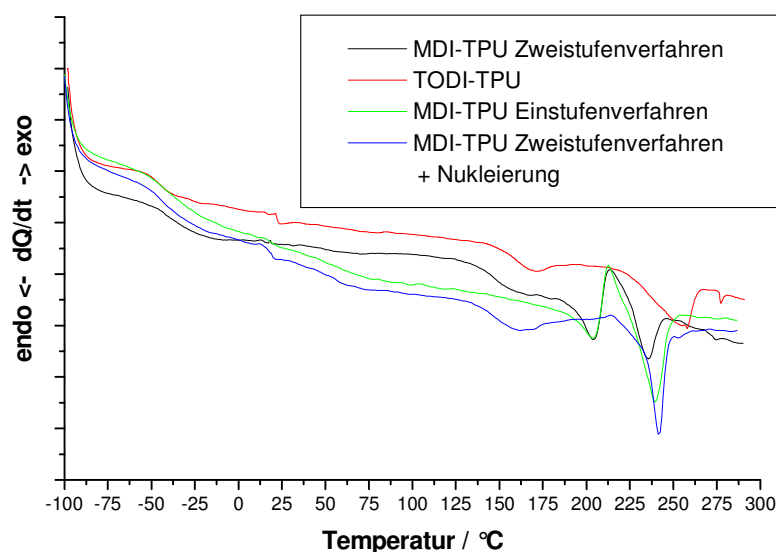


Abb. 7.37: Vergleich der ersten Aufheizphase der DSC-Messung zur Bestimmung des Phasenseparationsverhaltens und der thermischen Stabilität von TPU Spritzgussplatten ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

Die TPUs, die aus dem Hartsegment aus TODI und 1,4-Butandiol und dem Weichsegment aus Polycaprolacton aufgebaut sind, zeigen eine ausgeprägte Phasenseparation, die sich in der Lage des

Glasübergangsbereichs der Weichsegmentphase widerspiegelt. TODI-TPUs zeigen, wie in Abb. 7.37 dargestellt, ein im Vergleich zu den MDI-TPUs bei niedrigeren Temperaturen liegenden und schmalen Glasübergangsbereich. Dies lässt auf eine reinere Polycaprolactonweichphase schließen, in der wenige Hartsegmentstrukturen gelöst sind. Des Weiteren liegt bei den TODI-TPUs nur ein ausgeprägter Schmelzpeak der Hartsegmentkristallite vor (bei ca. 250°C). Wie in dieser Arbeit schon ausführlich beschrieben, führt die Struktur der TODI/1,4-Butandiol-Hartsegmente zu einem flüssigkristallinen Verhalten, was die Phasenseparation und die Kristallisation der TODI-TPU-Hartsegmente grundlegend beeinflusst. Im Gegensatz hierzu fällt bei den MDI-TPUs beim ersten Aufheizen der DSC-Messungen auf, dass der Hartsegmentschmelzbereich aus zwei Peaks bestehen kann. Beim MDI-TPU, das im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurde, liegen zwei nahezu gleichgroße Schmelzpeaks vor. Dies lässt auf eine uneinheitliche Hartsegmentmorphologie schließen. Im Vergleich hierzu ist bei den MDI-TPUs, die im Einstufen-Verfahren hergestellt wurden, der Schmelzpeak, der bei einer höheren Temperatur liegt, wesentlich ausgeprägter. Dies kann damit erklärt werden, dass die Hartsegmentbildung und die Phasenseparation schon sehr früh in der Synthese erfolgen können, wenn das Molekulargewicht der TPUs noch relativ gering ist und somit noch eine hohe Beweglichkeit vorliegt. Mit Hilfe der in dieser Arbeit entwickelten Nukleierung ist es möglich, MDI/HQEE-TPUs zu synthetisieren, die auch im Zweistufen-Verfahren eine ausgeprägte Phasenseparation erzeugen, bei der die Hartsegmentphase weitestgehend nur in der Morphologie kristallisieren die die höherer Schmelztemperatur besitzt.

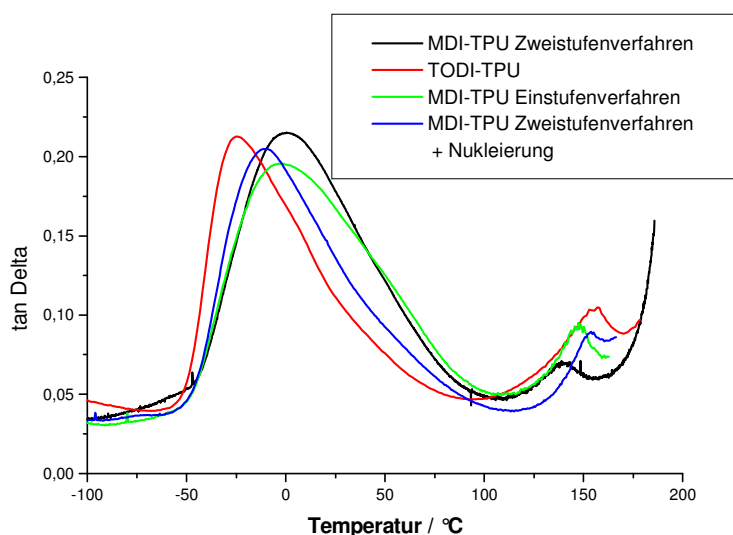


Abb. 7.38: Vergleich der ersten Aufheizphase der DMTA-Messung bei 10Hz zur Bewertung des Phasenseparationsverhaltens von TPU- Spritzgussplatten ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

Die nukleierten TPUs zeigen auch im T_g -Bereich der DSC einen den TODI-TPUs vergleichbaren Kurvenverlauf. In Abb. 7.38 sind die DMTA-Kurven von TPU-Spritzgussplatten der ersten Aufheizphase bei einer dynamischen Belastung mit 10Hz, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06, dargestellt. Auch bei der DMTA-Messung wird sichtbar, dass das TODI-TPU die niedrigsten Glasübergangstemperaturen und den engsten Glasübergangsbereich besitzt, was durch eine sehr gute Phasenseparation begründet ist. Abb. 7.38 zeigt, dass die MDI-TPUs, die im Zweistufen-Verfahren mit der Zugabe von Nukleierungsmitteln hergestellt wurden, einen den TODI-TPUs ähnlichen DMTA-Kruvenverlauf haben.

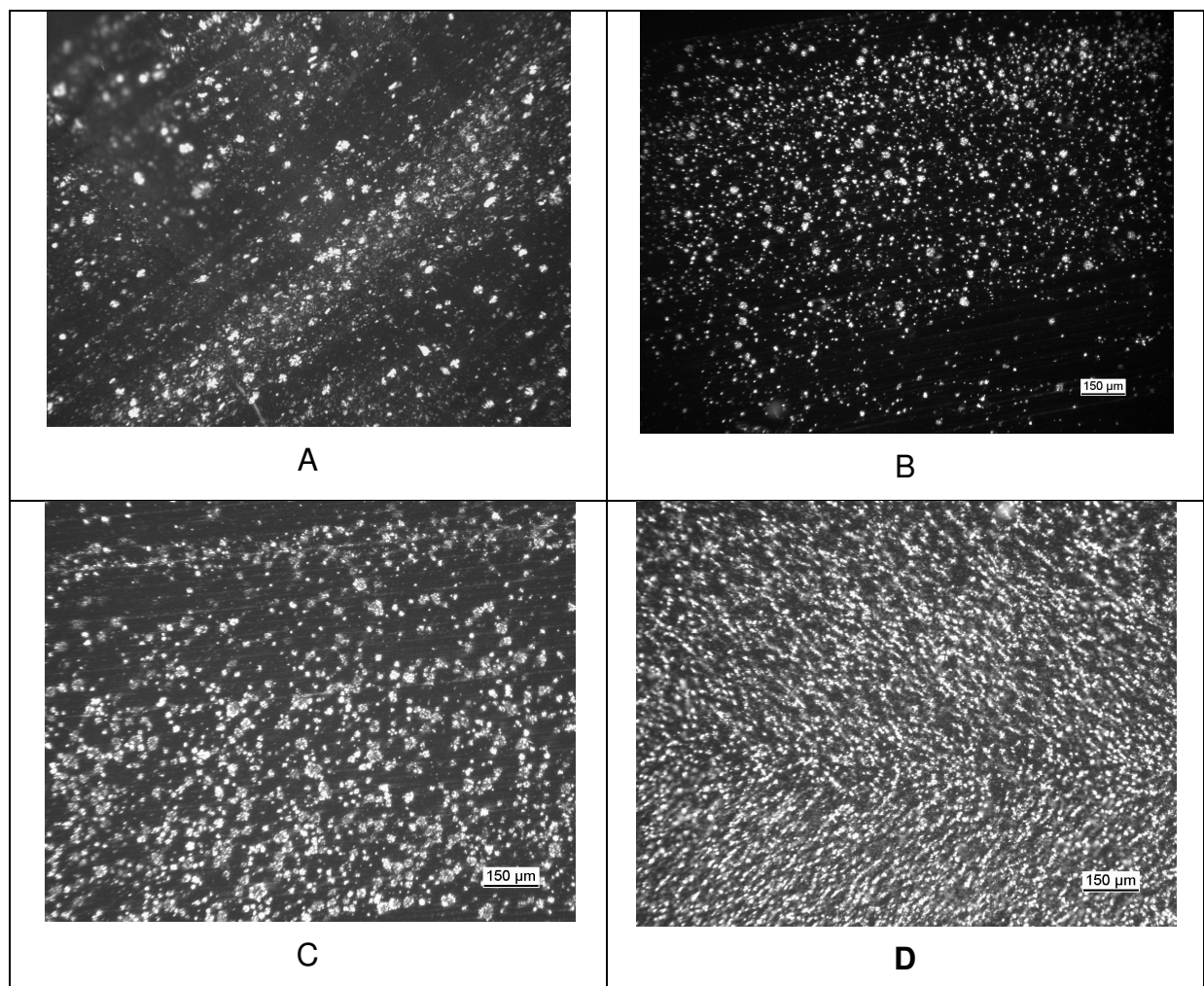


Abb. 7.39: Vergleich der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen von Spritzgussplatten, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06, A: TODI-TPU, B: MDI-TPU Zweistufen-Verfahren, C:MDI-TPU Einstufen-Verfahren, D: MDI-TPU Zweistufen-Verfahren + Nukeierungsmittel

Die Unterschiede in der Phasenseparation und in der Hartsegmentmorphologie von TODI-TPUs und verschieden hergestellten MDI-TPUs, die sich in den DSC-Messungen und in der DMTA-Messung zeigen, können auch mittels Polarisationsmikroskopie dargestellt werden. In Abb. 7.39 sind polarisationsmikroskopische Aufnahmen von unterschiedlichen TPU-Spritzgussplatten, hergestellt mit einem Mengenverhältnis von NCO-Funktionen zu OH-Funktionen $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ von 1,06, dargestellt. Das TODI-TPU zeigt sehr viele Sphärolithe mit einer breiten Größenverteilung. Dies lässt auf eine sehr gute Kristallisation der Hartsegmentstrukturen schließen. Die MDI-TPUs, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, zeigen auch Sphärolithe, jedoch ist die Konzentration geringer als bei den TODI-TPUs. Die Größenverteilung der Sphärolithe ist ähnlich breit. Die geringere Sphärolithkonzentration kann mit der uneinheitlichen Hartsegmentmorphologie, wie sie schon in der DSC durch die beiden Hartsegmentschmelzpeaks sichtbar wurde, erklärt werden. Die im Einstufen-Verfahren hergestellten MDI-TPUs zeigen eine ausgeprägte Sphärolithstruktur mit sehr großen Sphärolithen. Dies ist erneut eine Folge der Hartsegmentbildung und Phasenseparation zu einem Zeitpunkt der Synthese, in der die Hartsegmente noch eine hohe Beweglichkeit besitzen und somit große sphärolithe Strukturen bilden können. Im Gegensatz hierzu zeigen die MDI-TPUs, die im Zweistufen-Verfahren mit dem Zusatz eines Nukleierungsmittels hergestellt wurden, eine ausgeprägte Sphärolithstruktur mit relativ kleinen Sphärolithen und einer engen Größenverteilung. Auch im mechanischen Verhalten, insbesondere bei erhöhter Temperatur, zeigt das TODI-TPU ein besonders gutes Verhalten.

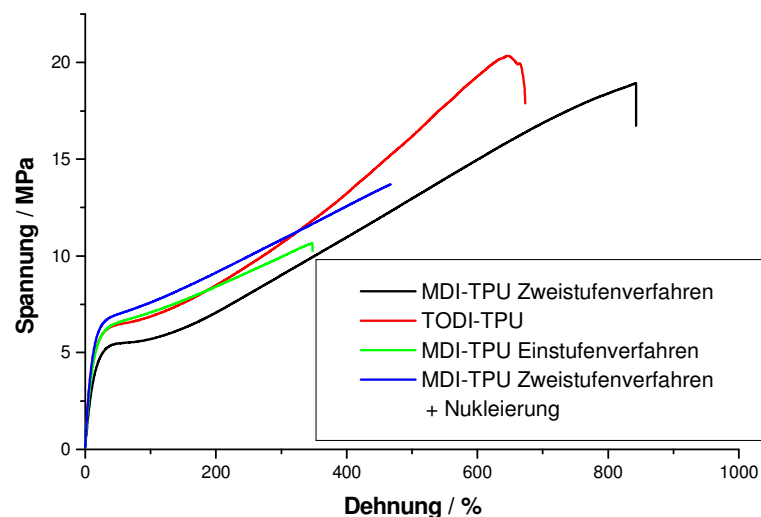


Abb. 7.40: Vergleich der Spannungs-Dehnungs-Kurven bei 110°C zur Bestimmung des mechanischen Verhaltens von TPU-Spritzgussplatten ($n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}} = 1,06$)

Wie in Abb. 7.40 zu erkennen, besitzt das TODI-TPU auch bei 110°C hohe Spannwerte schon bei kleinen Dehnungen. Dies ist durch die ausgeprägte Sphärolithstruktur bedingt. Des Weiteren hat das TODI-TPU eine sehr hohe maximale Spannung und Dehnung. Die MDI-TPUs, die im Zweistufen-Verfahren hergestellt wurden, zeigen auch hohe maximale Spannungen und Dehnungen. Dies ist durch das hohe Molekulargewicht dieser Materialien bedingt. Jedoch sind die Spannwerte bei kleinen Dehnungen deutlich kleiner als bei den TODI-TPUs. Dies kann mit der reduzierten Anzahl an Sphärolithen und der uneinheitlicheren Morphologie der Hartsegmente erklärt werden. Erst durch die Erzeugung der ausgeprägten Sphärolithbildung und der bevorzugten Bildung von Hartsegmentkristalliten mit bei höheren Temperaturen liegendem Schmelzbereich konnten die hohen Spannwerte bei geringen Dehnungen bei 110°C erreicht werden. Auch hier hat sich gezeigt, dass erst die Verwendung von Nuklierungsmitteln bei der Synthese von MDI-TPUs in Kombination mit dem Zweistufen-Verfahren eine ausreichende Annäherung des mechanischen Verhaltens der MDI-TPUs an die TODI-TPUs ermöglicht.

8 Zusammenfassung

In der Literatur finden sich bisher nur sehr wenige Veröffentlichungen über Multiblockcopolymeren aus Polycaprolactonblöcken und Polyurethanblöcken, basierend auf dem Diisocyanat 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) und 1,4-Butandiol. Obwohl diese thermoplastischen Polyurethane (TPU) schon länger aufgrund der hervorragenden mechanischen und dynamischen Eigenschaften in der Technik verwendet werden, gibt es wenige Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur, Morphologie und makroskopischen Eigenschaften. Im ersten Teil dieser Arbeit wurden daher grundlegende Zusammenhänge zwischen der Multiblockcopolymerzusammensetzung und den sich ausbildenden kristallinen Strukturen und Überstrukturen untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Multiblockcopolymeren mit TODI/1,4-Butandiol-Blöcken sehr ausgeprägte Sphärolithstrukturen bei der Herstellung bilden. Des Weiteren stellte sich heraus, dass diese Multiblockcopolymeren auch nach einem thermischen Umformprozess in einer Spritzgießmaschine noch ausgeprägte Sphärolithstrukturen bilden. Die Kombination aus hohem Molekulargewicht, guter Phasenseparation und ausgeprägter Sphärolithstruktur bestimmen entscheidend das mechanische und dynamische Verhalten der hergestellten TPUs. So zeichnen sich diese TPUs durch eine hohe Bruchdehnung und eine hohe Zugfestigkeit bei Raumtemperatur und auch bei Temperaturen bis 110°C aus. Der Verlustfaktor, gemessen in der Dynamisch-Mechanisch-Thermischen-Analyse zeigt ein enges Maximum bei Temperaturen von -30°C. Die Ursache für diese ausgeprägte Bildung von Sphärolithstrukturen kann in der stäbchenförmigen Struktur des TODI/1,4-Butandiol-Hartsegments liegen, das, wie in der vorhandenen Literatur beschrieben, flüssigkristallines Verhalten zeigen kann. Aus toxikologischen und wirtschaftlichen Gründen sollten im zweiten Teil dieser Arbeit Multiblockcopolymeren entwickelt werden, die einen alternativen Polyurethanblock aufweisen und dennoch zum TODI/1,4-Butandiolssystem vergleichbare kristalline Strukturen und mechanische und thermische Eigenschaften besitzen. Als alternativer Polyurethanblock wurde die Kombination aus Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) und Hydrochinon-Dioxyethylether (HQEE) verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass Multiblockcopolymeren aus Polycaprolactondiolblöcken und Polyurethanblöcken, basierend auf MDI und HQEE, auch bei der Synthese in Masse ausgeprägte Sphärolithstrukturen bilden. Die Phasenseparation dieser MDI-TPUs ist etwas schlechter als die der TODI-TPUs, was sich in einer um 10-15°C höheren Glasübergangstemperatur der MDI-TPUs zeigt. Jedoch liegt der Schmelzbereich der Polyurethanblöcke in einem vergleichbaren Bereich von 220°C- 260°C. WAXS-Untersuchungen haben gezeigt, dass die kristallinen Strukturen der MDI-HQEE-TPUs eine geringere Ordnung als die der TODI-TPUs besitzen. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Morphologie und das Molekulargewicht der MDI-TPUs bei einem der Synthese nachgeschalteten Spritzgießprozess stark beeinflusst werden. Das Molekulargewicht baut erst sehr stark ab, steigt jedoch wieder, wenn die Spritzgussprobekörper nochmals thermisch nachbehandelt

werden. Die Sphärolithstruktur der spritzgegossenen MDI-TPUs ist nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei den Gießplatten direkt nach der Synthese. Die TODI-TPUs zeigen sowohl bei den Gießplatten als auch bei den Spritzgussplatten eine ausgeprägte Sphärolithstruktur. Es konnte gezeigt werden, dass das Mengenverhältnis von Isocyanatgruppen und Hydroxygruppen bei der Synthese das Molekulargewicht und die Ausbildung von Sphärolithen bei den MDI-TPUs maßgeblich beeinflusst. Mengenverhältnisse von Isocyanatgruppen und Hydroxygruppen kleiner eins bewirken kleine Molekulargewichte und eine ausgeprägte Sphärolithbildung in den Spritzgussproben. Mengenverhältnis von Isocyanatgruppen und Hydroxygruppen größer eins ergeben höhere Molekulargewichte und zum Teil vernetzte, unlösliche Strukturen mit einer uneinheitlichen und weniger ausgeprägten Sphärolithstruktur. Der Grund hierfür ist die Bildung von Verzweigungen über Allophanatbindungen aufgrund des Isocyanatüberschusses.

Die mechanischen und dynamischen Eigenschaften von spritzgegossenen Probekörpern dieser MDI-TPUs zeigten jedoch nicht das Niveau der TODI-TPUs, da keine Kombination aus hohem Molekulargewicht und ausgeprägter Sphärolithstruktur erzeugt werden konnte. So kann bei den sphärolithreichen MDI-TPUs ein den TODI-TPUs vergleichbarer Spannwert bei kleinen Dehnungen erreicht werden, diese MDI-TPUs besitzen aber aufgrund des niedrigen Molekulargewichts eine Bruchdehnung, die auf dem halben Wert der TODI-TPUs liegt. Die kristallinen Strukturen der MDI-TPUs mit hohem Molekulargewicht waren nicht ausreichend stabil, um den Spritzgussprozess zu überstehen. Diese sphärolitharmen MDI-TPUs zeigten zwar eine sehr hohe Bruchdehnung, jedoch hatte der Spannwert bei kleinen Dehnungen wesentlich geringere Werte als bei den TODI-TPUs. Des Weiteren hatten diese MDI-TPUs eine Glasübergangstemperatur, die bei dynamischer Messung schon an die 0°C heranreichte, was für den technischen Einsatz viel zu hoch ist. Daher wurden in dieser Arbeit weitere Möglichkeiten entwickelt und bewertet, die die Ausbildung von sphärolithreichen Materialien mit gleichzeitigem hohem Molekulargewicht ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Änderung des Syntheseverfahrens vom Zweistufen-Prozess auf eine Einstufen-Synthese, bei der das Diisocyanat gleichzeitig mit dem HQEE und dem Polycaprolactondiol umgesetzt wurde, auch bei stöchiometrischen Verhältnissen von größer eins Materialien mit einer sehr ausgeprägten Sphärolithstruktur hergestellt werden konnten. Diese Materialien waren schon vergleichbarer mit den TODI-TPUs. Ihre mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Bruchdehnung, waren jedoch immer noch auf einem geringeren Niveau. Durch das Einstufen-Verfahren wurden schon zu einem frühen Zeitpunkt der Reaktion große Polyurethanblöcke gebildet, die in der noch flüssigen Reaktionsmasse große kristalline Strukturen bilden konnten. Diese Strukturen waren thermisch stabiler als die kristallinen Strukturen, die bei der Zweistufen-Synthese erst gegen Ende der Reaktion gebildet wurden. Nachteilig zeigte sich jedoch, dass bei der Einstufen-Synthese zwar zum Teil sehr große und stabile Polyurethanblöcke gebildet wurden, gleichzeitig aber auch Diisocyanat-Polycaprolactondiolsegmente. Dies führte zu verschlechterten dynamisch-thermischen

Eigenschaften was sich in einem sehr breiten Maximum der Verlustfaktor-Temperatur-Kurve zeigt. Daher sollte in einem weiteren Teil dieser Arbeit die Zweistufen-Synthese, die zu einer gleichmäßigeren Blockstruktur führt, verbessert werden, so dass prozessstabile Sphärolithstrukturen erzeugt werden konnten. Hierbei war die Verwendung von Nukleierungsmitteln zur Steuerung der Sphärolithbildung erfolgreich. Der Einsatz von Nukleierungsmitteln ist bei Thermoplasten schon lange bekannt, wurde jedoch für die gezielte Modifizierung von TPUs noch nicht bewertet.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass durch die Auswahl der richtigen heterogenen Nukleierungsmittel eine Sphärolithstruktur schon bei der Synthese initiiert werden kann, die auch im spritzgegossenen Probekörper gut ausgeprägt ist. Es konnten so MDI-TPUs prozesssicher hergestellt werden, die sowohl eine verbesserte Phasenseparation und Sphärolithstruktur aufweisen, als auch ein ausreichend hohes Molekulargewicht. Durch diese entwickelten Syntheseverfahren konnten MDI-TPUs erzeugt werden die einen hohen Spannwert bei kleinen Dehnungen, eine hohe Bruchdehnung und Zugfestigkeit auch bei Temperaturen von 110°C zeigten. Des Weiteren besitzen diese nukleierten MDI-TPUs einen den TODI-TPUs vergleichbaren Glasübergangstemperaturbereich. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten nukleierten MDI-TPUs zeigten auch bei der Herstellung unter Produktionsbedingungen die Sphärolithstruktur, wie sie im Laboransatz gefunden wurde. Technische Bauteile aus diesen Produktionsansätzen zeigten die technisch relevanten Eigenschaften wie sie von den TODI-TPUs bekannt sind. Somit konnte in dieser Arbeit eine Alternative für TODI-1,4-Butandiol-TPUs auf der Basis von MDI-HQEE-Hartsegmenten entwickelt werden.

9 Experimenteller Teil

9.1 Synthesevorschriften

Für diese Arbeit wurden segmentierte Polyurethane auf der Basis von TODI oder MDI nach dem Einstufen- und dem Zweistufen-Verfahren mit verschiedenen Zusammensetzungen hergestellt. Die Proben entstanden in den Laboratorien der Freudenberg Forschungsdienste KG (FFD) in Weinheim.

Tab. 9.1: Rohstoffdaten

| Rohstoff | Charge | Hersteller |
|---------------------|----------|-------------|
| Polycaprolactondiol | Capa 220 | Solvay |
| TODI | TOE-123 | Nippon Soda |
| MDI | 0095 | Bayer AG |
| HQEE | K0099 | Bayer AG |
| 1,4-Butandiol | 74T4442 | Bayer AG |

9.1.1 Basisrezepturen

In Tab. 9.2 sind die Basisrezepturen für ein TODI-TPU und ein MDI-TPU mit einem Stoffmengenverhältnis von 1,06 aufgeführt. Die Rezepte beziehen sich auf 1000g Polyol. Wenn das Stoffmengenverhältnis variiert wird, verändert sich die Einwaage des niedermolekularen Diols leicht. Hierdurch kann der Überschuss an Isocyanatgruppen beeinflusst werden.

In einem Ansatz wurden immer 6kg TPU hergestellt, so dass die Basisrezepturen auf diese Menge umgerechnet wurden.

Tab. 9.2: Basisrezepturen für TPUs mit einem Stoffmengenverhältnis von 1,06

| Basisrezept MDI-TPU | | Basisrezept TODI-TPU | |
|---------------------|-------|----------------------|-------|
| Capa 220 | 1000g | Capa 220 | 1000g |
| MDI | 550g | TODI | 550g |
| HQEE | 312g | 1,4-Butandiol | 132g |

9.1.2 Entwässern des Polyols

Da die Polyole hygroskopisch sind, ändert sich der Wassergehalt im Polyol mit der Zeit. Wasser kann zu Nebenreaktionen bei der Polyurethansynthese führen. Das Polyol wird über Nacht bei 80°C aufgeschmolzen. Direkt vor der Verwendung zur TPU-Herstellung wird es in einem 10l Blecheimer bei 120°C 1h unter Vakuum entwässert. Hierbei senkt man den Wassergehalt des Polyols auf einen Wert kleiner 0,03 Gew.%. Die Wasserbestimmung erfolgt coulometrisch nach *Karl Fischer*.

9.1.3 TPU-Herstellung im Einstufen-Verfahren

Das Einstufen-Verfahren wurde nur bei MDI-TPUs angewendet.

In einem offenen metallischen 6l Reaktionsgefäß wird die gewünschte Menge Polyol vorgelegt und unter Rühren auf 130°C erhitzt. Nun wird das auf 130°C erwärmte HQEE in das Polyol eingerührt. Sobald das Polyol-HQEE-Gemisch klar wird, wird das Diisocyanat als Pulver zugegeben und ca. 2min gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch auf einen Heiztisch geleert, der auf 120°C temperiert ist. Nach einer Lagerzeit von 45min auf dem Heiztisch wird die Polyurethanplatte 24h bei 110°C im Heizschrank aufbewahrt.

9.1.4 Zweistufen-Verfahren

In einem offenen metallischen 6l Reaktionsgefäß wird die gewünschte Menge Polyol vorgelegt und unter Rühren auf 130°C erhitzt. Falls mit Nukleierungsmittel gearbeitet wird, wird es an dieser Stelle zugegeben. Das Diisocyanat wird als Pulver beigegeben. Nachdem die Temperatur auf etwa 95°C abgesunken ist, steigt diese wieder und die Heizplatte wird so eingestellt, dass nach 15min eine Temperatur von 130°C erreicht wird.

Nach weiteren 25min wird das monomere Diol zugegeben, wobei das HQEE zuvor auf 130°C erwärmt wird. Das 1,4-Butandiol hat Raumtemperatur. Die Rührzeit beträgt bei den MDI-TPUs ca. 30sec und bei den TODI-TPUs 60sec. Danach wird das Reaktionsgemisch auf einen Heiztisch geleert, der auf 120°C temperiert ist. Nach einer Lagerzeit von 45min auf dem Heiztisch wird die Polyurethanplatte 24h bei 110°C im Heizschrank aufbewahrt.

9.1.5 Variationen

Aufbauend auf den Basisrezepturen von Tab. 9.2 wurde das Stoffmengenverhältnis variiert, somit wurden TPUs mit verschiedenen Molekulargewichtsverteilungen und Verzweigungsgraden hergestellt.

9.2 Probenpräparation

9.2.1 Granulatherstellung

Um das TPU im Spritzgussprozess verarbeiten zu können, muss aus den TPU- Gießplatten, wie sie bei der TPU-Synthese entstehen, Granulat hergestellt werden. Hierzu werden die Polyurethangießplatten 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert und anschließend mit einem Granulator (Schneidmühle) bei Raumtemperatur granuliert. Das Granulat wird in Metalleimern verschlossen aufbewahrt.

9.2.2 Herstellung der Prüfkörper

Die Prüfkörper, die aus einer 2mm dicken Platte und einer 6mm dicken Platte bestehen (Abb. 9.1), wurden im Spritzgießverfahren hergestellt.

Vor der Verarbeitung wurde das Granulat 3h bei 80°C im Umluftofen getrocknet. Die Verarbeitung erfolgte auf einer Spritzgießmaschine vom Typ Arburg *Allrounder 270/320 C*. Es wurden verschiedene Prozesseinstellungen vorgenommen. Anschließend wurden die Prüfplatten bei unterschiedlichen Bedingungen thermisch nachbehandelt und mindestens 14 Tage bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Materialcharakterisierung erfolgte.



Abb. 9.1: Spritzgegossener Prüfkörper

9.2.3 Herstellung der Dünnschnitte für die Polarisationsmikroskopie

Für die polarisationsmikroskopische Untersuchung der TPU-Proben mussten aus diesen Dünnschnitte hergestellt werden. Hierzu wurde ein Stück TPU mit Seifenlösung in einem Mikrotom der Firma Reichert-Jung eingefroren. Dann wurden mit dem Mikrotommesser Proben mit einer Dicke von ca. $5\mu\text{m}$ präpariert. Diese Proben wurden auf einem Glasobjektträger mit einem Glasplättchen fixiert.

9.3 Gelpermeationschromatographie

In einem 20ml Schnappdeckelglas werden 50mg TPU-Probe eingewogen. Dann wird 1ml NMP zugegeben und 15h bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend werden 11ml frisch destilliertes THF zugegeben und unter Schütteln 6h vermischt.

Die Molekulargewichte wurden am Deutschen Kunststoffinstitut (DKI) durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Dazu wurden Säulen der Fa. Waters (Ultrastyrigel, Porengröße 1×10^5 , 2×10^4 , 2×10^3 und 1×10^2 nm) mit THF als Laufmittel benutzt. Als Detektoren diente eine Kombination aus einem UV-Detektor (Water UV 481) und einem RI-Detektor (Water RI 410). Zur Kalibrierung wurde ein Polystyrol-Standard verwendet.

9.4 Differentialkalorimetrie

Die Messungen der Glasktemperaturen und der Schmelzpunkte erfolgten mit einem Differentialkalorimeter 912 DS-DSC der Fa. DuPont am DKI. Für die Messungen wurden ca. 10mg der Proben in Aluminiumpfännchen eingewogen, fest verschlossen und mit einer Heizrate von $10^\circ\text{C}/\text{min}$ erhitzt. Die DSC-Kurve des ersten Aufheizens wurde ausgewertet. Die Auswertung der

Messdaten erfolgte mit dem Programm General 4.0. Die Glasktemperaturen wurden aus den Wendepunkten der Glasstufen bestimmt.

9.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Proben wurden durch Bedampfen mit einer wenige Angström dünnen Goldschicht im Vakuum leitend gemacht.

Die REM-Untersuchungen wurden bei der Freudenberg Forschungsdienste KG mit einem Mikroskop der Firma Philips Typ XL30 ESEM durchgeführt.

9.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Elmiskop 1A der Fa. Siemens durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 60 kV.

9.7 Polarisationsmikroskopie

Die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen wurden bei der Freudenberg Forschungsdienste KG mit einem Polarisationsmikroskop der Firma Leitz Typ Ortholux durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit gekreuzten Polarisatoren erzeugt.

9.8 WAXS

Die WAXS-Untersuchungen wurden mit einem theta-zwei-theta-Goniometer der Firma Siemens Typ D500 an 6mm Prüfkörpern durchgeführt. Als Strahlung wurde Cu-K α verwendet.

9.9 Zug-Dehnungs-Messung

Die Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden mit einer Zugprüfmaschine der Firma Zwick Typ z 020 TH 2A bei Raumtemperatur und bei 110°C an S2 Prüfkörpern nach DIN 53504-S2 durchgeführt.

9.10 Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest wurde bei der Freudenberg Forschungsdienste KG nach DIN ISO 815 durchgeführt.

Die Temperatur betrug 100°C, die Deformation 25% und die Belastungszeit 70h.

9.11 Rückprallelastizität

Die Rückprallelastizität wurde bei der Freudenberg Forschungsdienste KG nach DIN 53512 bei Normklima bestimmt.

9.12 DMTA

Die dynamisch-mechanisch-thermischen Analysen wurden an 2mm dicken und 1,5cm breiten Prüfstäben mit einem DMTA-Gerät der Firma Seiko Typ Exstar 6000 im Biegemodus durchgeführt. Die Anregungsfrequenz betrug 10Hz bei einer Amplitude von 10mm. Der Temperaturverlauf ist in Tab. 9.3 aufgeführt. Das 1. Aufheizen wurde ausgewertet.

Tab. 9.3: Temperaturverlauf bei der DMTA

| Stufe | Starttemperatur / °C | Endtemperatur/ °C | Geschwindigkeit / °C min ⁻¹ | Haltezeit / min |
|--------------|-------------------------|----------------------|---|--------------------|
| 1. Abkühlen | 18 | -110 | 5 | 10 |
| 1. Aufheizen | -110 | 200 | 2 | 0 |
| 2. Abkühlen | 200 | 25 | 10 | 0 |

1 10 Literaturverzeichnis

-
- ¹ L.R.G. Treloar, "Physics of Rubber Elasticity", 2nd and 3rd Ed., **1958** and **1975** Oxford University Press, London and New York.
- ² W. Hoffmann, Kunststoffe **1990**, 80,1204.
- ³ W. Hoffmann, Kunststoffe **1990**, 80,1210.
- ⁴ W. P. Lauhus, E. Haberstroh, F. Ehring, Kunststoffe **1997**, 87, 706.
- ⁵ W. Berger, H. W. Krammer, Makromol. Chem. Macromol. Symp. **1987**, 12, 145.
- ⁶ M. O'Neill, Modern Plastic International **1997**, 3, 56.
- ⁷ B. Rosenau, Kunststoffe **2000**, 90, 130.
- ⁸ P. Müller, Angew. Makromol. Chem. **1997**,244, 121.
- ⁹ H. Beer, „Entwicklung und Einsatz der Hydraulik 1894 bis 1994“ **2007** GNN Verlag Wien
- ¹⁰ J. Hempel, FFD-Seminare, Elastomerverarbeitung bei Freudenberg.
- ¹¹ W. Schmitt, „Kunststoffe und Elastomere in der Dichtungstechnik“ **1987**, Kohlhammer, Stuttgart; Berlin; Köln; Mainz: .
- ¹² H. Domininghaus, Plastverarbeiter **1989**, 40,, 31.
- ¹³ H. Domininghaus, Plastverarbeiter **1989**, 40, 39.
- ¹⁴ H. Domininghaus, Plastverarbeiter **1989**, 40, 42.
- ¹⁵ M. O'Neill, Modern Plastic International **1997**, 3, 56.
- ¹⁶ B. Rosenau, Kunststoffe **2000**, 90, 130.
- ¹⁷ P. Müller, Angew. Makromol. Chem. **1997**,244, 121.
- ¹⁸ DE-PS 728981 I. G. Farben **1937**.
- ¹⁹ J.W. Baker, J. B. Holdsworth, J. Chem. Soc. **1947**,148, 713.
- ²⁰ L. Thiele, Plaste Kautsch. **1988**, 35, 445.
- ²¹ Otto Bayer, Angew. Chem. **1947**, A59, 275.
- ²² J. H. Saunders, K. C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Part I and II, **1962**, Interscience, New York.
-

-
- ²³ P. Wright, A. P. C. Cumming, "Solid Polyurethane Elastomers" **1969**, Maclarens and Sons, London.
- ²⁴ K. C. Frisch, S. L. Reegen, "Advances in Urethane Science and Technology" **1971**, Vol. 1, Stamford/Conn., S. 1.
- ²⁵ D. C. Fondots, J. Cell. Plast. **1975**, *11*, 250.
- ²⁶ N. Malwitz, J. E. Kresta, J. Cell. Plast. **1988**, *24*, 495.
- ²⁷ D. Katsamberis, S. P. Pappas, J. Appl. Polym. Sci. **1990**, *41*, 2059.
- ²⁸ L. Thiele, Acta Polymerica **1997**, *30*, 323.
- ²⁹ D. Dieterich; „Methoden der Organischen Chemie“ **1987**, Bd. E 20, Houben-Weyl, Thieme, Stuttgart, New York, S. 1604.
- ³⁰ Th. Timm, Kautsch. Gummi. Kunstst. **1982**, *35*, 568.
- ³¹ S. Petersen, Justus Liebigs Ann.Chem. **1949**, *562*, 205.
- ³² H. Kleinmann, Angew. Makromol. Chem. **1981**, *71*, 185.
- ³³ M. Furukawa, T. Yokoyama, J. Polym. Sci. Polymer Letter **1979**, Ed. *17*, 175.
- ³⁴ P. J. Florry, J. Chem. Phys. **1942**, *10*, 51.
- ³⁵ F. S. Bates, G. H. Fredrickson, Annu. Rev. Phys. Chem. **1990**, *41*, 525.
- ³⁶ S. Sakurai, Trends in Polym. Sci. **1995**, *3*, 90.
- ³⁷ S. Sakurai, Trends in Polym. Sci. **1997**, *5*, 210.
- ³⁸ P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" **1953**, Cornell University Press, Ithaca, New York.
- ³⁹ P.J. Flory, J. Chem. Phys. **1941**, *9*, 660.
- ⁴⁰ B. Schmitt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1985**, *89*, 1133.
- ⁴¹ M. L. Huggins, J. Chem. Phys. **1941**, *9*, 440.
- ⁴² P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" **1953**, Cornell University Press, Ithaca, S. 508.
- ⁴³ H. G. Elias, „Makromoleküle“ **1990**, bd. 1, Kap. 17, Hüthing und Wepf, Basel, S. 653.
- ⁴⁴ S. Stangler, Dissertation Universität Bayreuth, **2002**.
- ⁴⁵ L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Rheology" **1989**, Hanser-Verlag, München.
- ⁴⁶ R. L. Scott, J. Chem. Phys. **1949**, *17*, 279.
-

-
- ⁴⁷ R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, *Macromolecules* **1985**, *18*, 243.
- ⁴⁸ G. Y. Taylor, *Proc. Roy. Soc.* **1932**, *A41*, 138.
- ⁴⁹ L. H. Sperling, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" **1986**, 2nd ed., Vol. 9, John Wiley & Sons, New York, S. 760.
- ⁵⁰ M. Dietz, Dissertation **1997**, TU-Darmstadt.
- ⁵¹ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* **1976**, *9*, 879
- ⁵² Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* **1978**, *11*, 960
- ⁵³ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; *Macromolecules* **1980**, *13*, 994
- ⁵⁴ Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697
- ⁵⁵ Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, A.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *85*, 4670
- ⁵⁶ Hong, K. M.; Noolandi, J.; *Macromolecules* **1981**, *14*, 727
- ⁵⁷ Helfand, E.; Wasserman, Z. R.; in: *Developments in Block Copolymers*, Goodman, I. (ed.), **1982** Vol. 1, Applied Science Publishers, New York
- ⁵⁸ Semenov, A. N.; *Sov. Phys. JETP* **1985**, *61*, 733
- ⁵⁹ Ohta, T.; Kawasaki, K.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2621
- ⁶⁰ Meier, D. J.; *J. Polym. Sci* **1969**, *C26*, 81
- ⁶¹ Hong, K. M.; Noolandi, J.; *Polym. Commun.* **1984**, *25*, 265
- ⁶² Spontak, R. J.; Williams, M. C.; *J. Polym. Sci.* **1990**, *B 28*, 1379
- ⁶³ Dobrynin, A. V.; Leibler, L.; *Macromolecules* **1997**, *30*, 4756
- ⁶⁴ Inoue, T.; Soen, T.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *J. Polym. Sci.* **1969**, *A2-7*, 1283
- ⁶⁵ Inoue, T.; Soen, T.; Kawai, H.; Fukatsu, M.; Kurata, M.; *J. Polym. Sci.* **1968**, *B 6*, 75
- ⁶⁶ Shibayama, M.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules* **1982**, *15*, 274
- ⁶⁷ Isono, Y.; Tanisugi, H.; Endo, K.; Fujimoto, T.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Kawai, H.; *Macromolecules* **1983**, *16*, 5
- ⁶⁸ Miyaki, Y.; Iwata, M.; Fujita, Y.; Tanisugi, H.; Isono, Y.; Fujimoto, T.; *Macromolecules* **1984**, *17*, 1907
- ⁶⁹ Takahashi, S.; Matsumura, K.; Toda, M.; Fujimoto, T.; Hasegawa, H.; Miyaki, Y.; *Polym. J.* **1986**, *18*, 41
-

-
- ⁷⁰ S.L. Cooper, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polym. Sci. **1966**, *10*, 1837.
- ⁷¹ N. S. Schneider, C. R. Desper, J. L. Illinger, A. O. King, D. Barr, J. Macromol. Sci. (B) **1975**, *11*, 527.
- ⁷² K. Onder, R. Peters, L. Spark, Polymer **1977**, *18*, 155.
- ⁷³ J. T. Koberstein, L. M. Leung, Macromolecules **1992**, *25*, 6205.
- ⁷⁴ T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. **1956**, *1*, 123.
- ⁷⁵ P. R. Couchman, J. Mater. Sci. **1980**, *15*, 1680.
- ⁷⁶ L. A. Wood, J. Polym. Sci. **1958**, *15*, 319.
- ⁷⁷ C. E. Wilke, C. S. Yusek, J. Macromol. Sci.-Phys. **1973**, *B7*, 157.
- ⁷⁸ J. A. Koutsy, H. V. Heim, S. L. Cooper, J. Polym. Sci. Part B **1970**, *8*, 353.
- ⁷⁹ A. L. Chang, E. L. Thomas, Adv. Chem.Ser. **1979**, *176*, 31.
- ⁸⁰ R. Bonart, J. Macromol. Sci. Phys. **1968**, *B2*, 115.
- ⁸¹ G. Wilkes, J. Emerson, J. Appl. Phys. **1976**, *47*, 426.
- ⁸² G. W. Becker, D. Braun, „Kunststoff-Handbuch Polyurethane“ **1983**, 2. Auflage, Hrsg. G. Örtel, Carl Hanser Verlag, München.
- ⁸³ J. Blackwell, M. R. Nagarajan, T. B. Hoitink, Poymer **1982**, *23*, 950.
- ⁸⁴ S. L. Samuels, G. L. Wilkes, Polymer Lett. **1971**, *9*, 761.
- ⁸⁵ S.L. Samuels, G.L. Wilkes, J. Polymer Sci. **1973**, Symposium No. *43*, 149.
- ⁸⁶ J. Blackwell, M. R. Nagarajan, T. B. Hoitink, Poymer **1982**, *23*, 950.
- ⁸⁷ S. B. Clough, N. S. Schneider, A. O. King, J. Macromol. Sci. Phys. **1968**, *B2*, 641.
- ⁸⁸ R. Bonart, E. H. Müller, J. Macromol. Sci. Phys. **1974**, *B10*, 177.
- ⁸⁹ R. Bonart, angewandete makromolekulare Chemie **1977**, *58/59*, 259.
- ⁹⁰ R. E. Cohen, P.-L. Cheng, K. Douzinas, P. Kofinas, C. V. Berney, Macromolecules **1990**, *23*, 324.
- ⁹¹ R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Müller, J. Macromol. Sci. Phys. **1974**, *B9(3)*, 447.
- ⁹² R. Bonart, J. Macromol. Sci.-Phys. **1968**, *B2(1)*, 1060.
- ⁹³ R. M. Briber, E. L. Thomas, J. Macromolec. Sci. **1983**, *B22(4)*, 509.
- ⁹⁴ S. Naylor, N. J. Terrill, Polymer International **1997**, *44*, 371.
-

-
- ⁹⁵ L.M. Leung, J. T. Koberstein, J. Polym. Sci., Polymer Phys. **1985**, Ed. 23, 759.
- ⁹⁶ J. T. Koberstein, A. F. Galambos, Macromolecules **1992**, 25, 5618.
- ⁹⁷ J. T. Koberstein, R. Stein, J. of Polymer Sci. Polymer Phys. **1983**, 21, 1439.
- ⁹⁸ J. T. Koberstein, R. Stein, J. of Polymer Sci. Polymer Phys. **1983**, 21, 2181.
- ⁹⁹ M. Shen, U. Mehra, M. Niinomi, J. of applied Physics **1974**, 45, 4182.
- ¹⁰⁰ R. W. Seymour, J. R. Overton, L. S. Corley, Macromolecules **1975**, 8, 331.
- ¹⁰¹ A. Lilonitkul, S. L. Cooper, Rubber Chem and Technol. **1976**, 14, 1.
- ¹⁰² I. D. Fridman, E. L. Thomas, Polymer **1980**, 21, 388.
- ¹⁰³ Y. Li, J. Liu, H. Yang, D. Ma, B. Chu, J. Polymer Sci. Part B: Polymer Phys. **1993**, 31, 853.
- ¹⁰⁴ I. Kimura, H. Ishihara, H. Ono, N. Yoshihara, S. Nomura, H. Kawai, Macromolecules **1974**, 7, 355.
- ¹⁰⁵ N. S. Schneider, C. R. Desper, J. L. Illinger, A. O. King, J. Macromol. Sci. –Phys. **1975**, B11(4), 527.
- ¹⁰⁶ M. A. Vallance, J. L. Casteles, S. L. Cooper, Polymer **1984**, 25, 1734.
- ¹⁰⁷ T. Okazaki, M. Furukawa, T. Yokoyama, Polymer Journal **1997**, 29, 617.
- ¹⁰⁸ L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction in Polymer Science* **1979**, Robert E. Krieger Publishing Company, New York.
- ¹⁰⁹ F. J. Balta-Calleja, C.G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers* **1989**, Polymer Science Library 8, Jenkins, A.D. (ed.), Elsevier, New York.
- ¹¹⁰ K.-H. Illers, J. Macromol. Sci.-Phys. **1977**, 14, 471.
- ¹¹¹ H. Möhler, Kunststoffe **1994**, 84, 736.
- ¹¹² Internetseite der Firma Zwick
- ¹¹³ W. Michaeli, „Einführung in die Kunststoffverarbeitung“ **1992**, Carl Hanser-Verlag München Wien, S. 46-51.
- ¹¹⁴ DIN 53512 April **2000**
- ¹¹⁵ F. H. Chung, W. R. Scott, J. Appl. Crys. **1973**, 6, 225.
- ¹¹⁶ B. Wunderlich, M. Möller, J. Grebowiez, H. Bauer, Advances in Polymer Science **1988**, 87, 1.
- ¹¹⁷ P. Magagnini, „Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends“, **1993**, Technomic, Lancaster Basel, S. 1.
- ¹¹⁸ W.J. Jackson, H.F. Kuhfuss, J. Polymer, Polymer Chem. **1976**, 14, 2042.
-

-
- ¹¹⁹ A. Blumstein et al. Liquid Crystalline Order in Polymers, **1978**, Academic Press New York.
- ¹²⁰ A. Cifferi, W.R. Krigbaum, R.B. Meyer „Polymer Liquid Crystals“, **1982**, Academic Press, New York.
- ¹²¹ M. Tanaka, T. Nakaya, Advances in Urethane Science and Technology, **1993**, K.C. Frisch, D. Klempner (Hgg.) Vol. 12, Technomic, Lancaster, Basel, S. 1.
- ¹²² T. Padmavathy, K. S. V. Srinivasan, J. Makromol. Sci. **2003**, *C43*, 45.
- ¹²³ K. Iimura, N. Koide, H. Tanabe, H. Takabe, Makromol. Chem. **1981**, *182*, 2569.
- ¹²⁴ Y. Camperlin, J.P. Pascault, J. Polym. Sci.: Polymer chem. **1983**, Ed. *21*, 415.
- ¹²⁵ L. Cuvé, J. P. Pascault, Polymer **1992**, *33*, 3957.
- ¹²⁶ L. Cuvé, J. P. Pascault, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **1989**, *23*, 241.
- ¹²⁷ B. Bogdanov, V. Toncheva, E. Schacht, Macromol. Symp. **2000**, *152*, 117.
- ¹²⁸ M. Gordon, J. S. Taylor, J. Appl. Chem. Soc. **1952**, *63*, 385.
- ¹²⁹ T. G. Fox, J. P. Flory, J. Appl. Sci, **1950**, *21*, 581.
- ¹³⁰ H. Hespe, L. Morbitzer, J. Appl. Polym. Sci. **1972**, *16*, 2697.
- ¹³¹ H. Hespe, J. Appl. Polym. Sci. **1992**, *44*, 2029.
- ¹³² D. J. Martin, G. F. Meijs, J. Appl. Polym. Sci. **1996**, *62*, 1377.
- ¹³³ J. Backwell, C. D. Lee, J. Polym. Sci. Polymer Phys. **1983**, Ed. *21*, 2169.
- ¹³⁴ L. Leun, J. Koberstein, Macromolecules **1986**, *19*, 706.
- ¹³⁵ J. Koberstein, Macromolecules **1986**, *19*, 714.
- ¹³⁶ Y. Camperlin, J.P. Pascault, J. Polym. Sci.: Polymer chem. **1983**, Ed. *21*, 415.
- ¹³⁷ L. Cuvé, J. P. Pascault, Polymer **1992**, *33*, 3957.
- ¹³⁸ L. Cuvé, J. P. Pascault, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **1989**, *23*, 241.
- ¹³⁹ B. Bogdanov, V. Toncheva, E. Schacht, Macromol. Symp. **2000**, *152*, 117.
- ¹⁴⁰ K. Kato, Polym. Eng. Sci. **1967**, *7*, 38.
- ¹⁴¹ W. Nierzwicki, J. Appl. Polym. Sci. **1985**, *30*, 761.
- ¹⁴² W. Endres, M. D. Lechner, R. Steinberger, Macromol. Mater. Eng. **2003**, *288*, 525.
- ¹⁴³ A. Ryan, C. Macosko, W. Bras , Macromolecules **1992**, *25*, 6277.
-

¹⁴⁴ T. K. Kwei, J. Appl. Polym. Sci. **1982**, 27, 2891.

¹⁴⁵ J. Mardel, A. Hill, T. Bastow, Wear **1993**, 162, 645.

¹⁴⁶ J. Blahak, W. Meckel, E. Müller, Angew.Makromol. Chem. **1972**, 26, 29.

¹⁴⁷ D. Dieterich, Angew. Makromol. Chem. **1972**, 26, 29.

¹⁴⁸ M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen, E. Thomas, Polymer **1983**, 24, 1327.

¹⁴⁹ R. M. Briber, M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen, Polymer **1983**, 24, 1333.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Vor- und Zuname: Matthias Adler

Adresse: Rebenstraße 17
64646 Heppenheim

Geburtsdatum: 31.05.1974

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet (seit 04.05.2001)
drei Kinder:

Schulische Laufbahn:

1980-1984 Grundschule (Schlossschule Heppenheim)

1984-1990 Realschule (Martin-Buber-Schule Heppenheim)

1990-1993 Gymnasium (Starkenburg-Gymnasium Heppenheim)

Wehrdienst:

10.1993-09.1994 2./ABC Abwehr 750 in Bruchsal

Hochschulstudium und beruflicher Werdegang:

10.1994 - 2.2000 Technische Hochschule Darmstadt

Chemie (Studiengang zum Dipl. Ing),
Abschluss: Dipl.-Ing., Gesamtnote: gut

Hauptvertiefung in Chemische Technologie:
Teil1: Untersuchung des Einflusses von Propanal auf den Ethylenumsatz bei der radikalischen Hochdruckpolymerisation
Teil2: Untersuchung zur Copolymerisation von Ethylen und Kohlenstoffmonoxid

Diplomarbeit in Chemische Technologie in Zusammenarbeit mit der Freudenberg Forschungsdienste KG, Weinheim:

3.2000-6.2011

Untersuchung der Eigenschaftsveränderungen beim Mischen von Polyurethan mit Polyolefin

Technische Universität Darmstadt

Promotion in Makromolekularer Chemie in Zusammenarbeit mit der Freudenberg Forschungsdienste KG:

Thema der Dissertation:

Analyse, Verständnis und Nutzung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von thermoplastischen Polyurethanen

Heppenheim, 03. Mai 2011
